

Trabajo Fin de Máster

Máster en Diseño Avanzado en Ingeniería Mecánica

Modelo de constantes de fuerza interatómicas para el grafeno a partir del potencial LCBOPII

Autor: Francisco Arca Cebrián

Tutora: Pilar Ariza Moreno

Mecánica de Medios Continuos y Teoría de Estructuras
Escuela Técnica Superior de Ingeniería
Universidad de Sevilla

Sevilla, 2016



Trabajo Fin de Máster
Máster en Diseño Avanzado en Ingeniería Mecánica

Modelo de constantes de fuerza interatómicas para el grafeno a partir del potencial LCBOPII

Autor:
Francisco Arca Cebrián

Tutor:
Pilar Ariza Moreno
Catedrática de Universidad

Mecánica de Medios Continuos y Teoría de Estructuras
Escuela Técnica Superior de Ingeniería
Universidad de Sevilla

Sevilla, 2016

Trabajo Fin de Máster: Modelo de constantes de fuerza interatómicas para el grafeno a partir del potencial LCBOPII

Autor: Francisco Arca Cebrián
Tutor: Pilar Ariza Moreno

El tribunal nombrado para juzgar el trabajo arriba indicado, compuesto por los siguientes profesores:

Presidente:

Vocal/es:

Secretario:

acuerdan otorgarle la calificación de:

El Secretario del Tribunal

Fecha:

Agradecimientos

En primer lugar le agradezco a mis padres, Paqui y Emilio, y a mis hermanos, Emilio y Sara, el apoyo y cariño que siempre me han dado. Lo que hoy soy es gracias a ellos.

A los amigos con los que inicié esta etapa, Gabri y Javi, también les agradezco muchísimas cosas, entre las cuales: hablarme del máster que con el presente trabajo concluyo, acompañarme y hacerme mejor tanto antes como durante (y seguro que después), y por último y más importante, brindarme la más limpia y sana amistad.

A mi tutora, Pilar, le doy las gracias por la confianza y la oportunidad que me ha dado de empezar en esto de la investigación.

Para concluir, agradezco a mis compañeros José Daniel, Carlos, Javier, Juan Pedro y otros tantos por hacerme de la ETSI un lugar ameno y agradable en el que estudiar y trabajar.

Francisco Arca Cebrián

Resumen

En el campo de la electrónica, debido a sus excelentes propiedades eléctricas y mecánicas, el grafeno se ha convertido en el material más prometedor para la creación de la próxima generación de componentes electrónicos. Dado que estas propiedades están influenciadas por la presencia de defectos topológicos en el material y que estos condicionan así sus futuras aplicaciones, se hace necesario disponer de un modelo de comportamiento del grafeno que permita incluir dichos defectos. Por ello, en este trabajo se presenta un modelo de fuerzas interatómicas a partir del potencial LCBOP II (*Long-range Carbon Bond-Order Potential II*), desarrollado por Jan H. Los *et al.* [1], que incluye interacciones atómicas hasta vecinos de orden cuarto. Se han obtenido, y comparado con lo publicado por otros autores, tanto los valores de las constantes de fuerza como las curvas de dispersión de fonones, que muestran un buen acuerdo con las presentadas en otros trabajos.

Además, como aplicación del modelo, se han definido dislocaciones discretas en la red de grafeno, siguiendo la teoría discreta de dislocaciones de Ariza y Ortiz [2], calculando sobre las mismas los desplazamientos atómicos y la energía asociada a la evolución de dipolos y cuadrupolos en grafeno.

Abstract

In the field of electronics, due to its excellent mechanical and electrical properties, graphene has become the most promising material for the production of next generation thin and flexible electronic components. However, these properties depend on the presence of topological defects in the graphene lattice. In order to provide a model of graphene behavior that allows to know the creation and evolution of some of these defects, we present an atomic force-constants model from the LCBOPII potential (Long-range Carbon Bond-Order Potential II), by Jan H. Los *et al.* [1], that accounts for interatomic interactions up to fourth neighbors. We have obtained explicit expressions of the potential derivatives as well as the force-constant values, from which we have computed the phonon dispersion curves by applying dynamics of crystal lattices, which are used to verify the model when they are compared with experimentally curves.

In addition, we have applied discrete dislocations to the graphene lattice, following the discrete dislocations theory developed by Ariza and Ortiz [2], and we have calculated the atomic displacements and the energy associated with the evolution of dipoles and quadrupoles in graphene.

Índice

<i>Resumen</i>	III
<i>Abstract</i>	V
1. Introducción	1
2. Teoría Discreta de Dislocaciones aplicada al grafeno	5
2.1. Conjunto diferencial discreto del grafeno	6
2.2. Elasticidad discreta de redes armónicas	8
3. El potencial LCBOP II	11
3.1. Introducción a los potenciales interatómicos	11
3.2. Long-range Carbon Bond-Order Potential II	11
3.2.1. Potencial de corto alcance V^{sr}	13
Término b_{ij}	14
Término T_{ij}	15
3.2.2. Potencial de largo alcance V^{lr}	16
4. Modelo de fuerzas interatómicas	17
4.1. Propiedades de Φ_{ij}	17
4.1.1. Interpretación de Φ_{ij}	17
4.1.2. Forma de las matrices Φ_{ij}	18
4.2. Cálculo de Φ_{ij}	19
4.3. Validación del modelo	22
4.3.1. Curvas de dispersión de fonones	22
5. Defectos en grafeno: dislocaciones	27
5.1. Dipolos de dislocación	29
5.2. Cuadрупolos de dislocación	32
6. Conclusiones y trabajos futuros	37
Apéndice A. Derivadas del potencial LCBOP II	39
A.1. Potencial completo	39
A.2. Potencial de corto alcance	39
A.2.1. Término repulsivo entre pares $V_{R,ij}^{sr}$	40
A.2.2. Término atractivo entre pares $V_{A,ij}^{sr}$	40
A.2.3. Término de orden de enlace B_{ij}	40
Término del ángulo de enlace b_{ij}	41
A.3. Potencial de largo alcance	43
<i>Índice de Figuras</i>	45
<i>Índice de Tablas</i>	47
<i>Bibliografía</i>	49

1 Introducción

El grafeno es un material bidimensional de átomos de carbono organizados de forma hexagonal, unidos por enlaces covalentes a 120° , y debido a su peculiar estructura, posee un extraordinario comportamiento eléctrico [3] y unas excelentes propiedades mecánicas [4], que hacen del grafeno el material más prometedor para el diseño y fabricación de la próxima generación de componentes electrónicos.

Antes de que se consiguiera aislar y mantener estable una lámina de grafeno, numerosos estudios académicos aseguraban que un cristal de sólo dos dimensiones era inestable y no se podía encontrar a temperatura finita, por lo que el grafeno tampoco, motivo por el que este material no acaparaba un interés científico notable, aun siendo conocido y descrito teóricamente desde hace más de medio siglo. Por ello, la primera vez que Geim y Novoselov en 2004 [5] lograron aislar las primeras muestras de grafeno, supuso una auténtica revolución en el campo de la nanotecnología. Estos investigadores lograron extraer el grafeno a partir de un trozo de grafito, como el de las minas de los lápices, mediante un proceso de exfoliación mecánica: doblando repetidas veces una cinta adhesiva hasta obtener una lámina de un solo átomo de carbono de espesor, lo que los hizo valedores del Premio Nobel de física de 2010.

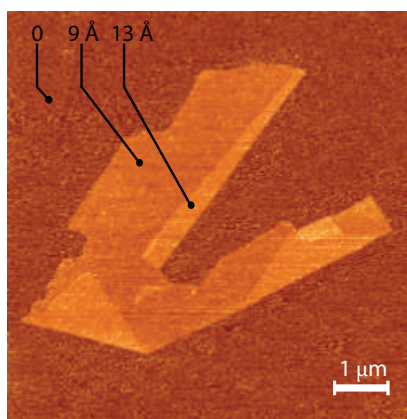


Figura 1.1 Grafeno visto con un microscopio de fuerza atómica. La región muestra una altura de 4 \AA , lo que indica que se trata de una sola lámina. Imagen de Geim y Novoselov [6].

El átomo de carbono tiene seis electrones, dos se ubican en el orbital $1s$ ($1s^2$), dos en el $2s$ ($2s^2$) y los dos restantes en el orbital $2p$ ($2p^2$). Dependiendo de la forma en la que estos orbitales interaccionan entre sí para formar nuevos orbitales, el carbono puede constituir diversos materiales (alótropos), como el diamante, los fullerenos, los nanotubos de carbono, el grafito o el propio grafeno. Estos dos últimos están generados a partir de la formación de tres orbitales híbridos sp^2 que forman enlaces σ a 120° , lo que explica la estructura hexagonal del grafeno, donde los átomos más cercanos están separados por una distancia atómica entre C-C de 1.42 \AA y cuyos vectores de Bravais (a_1 y a_2 en la figura 1.2) a 60° permiten reproducir la red en el plano que ocupa.

El enlace σ es el tipo más fuerte de enlace químico covalente, de ahí la gran resistencia a la rotura del grafeno y su altísimo módulo de Young, de 42 N/m y 1 TPa respectivamente [7]. Por otro lado, la baja resistencia mecánica del grafito se explica entendiendo dicho material como una sucesión de láminas de

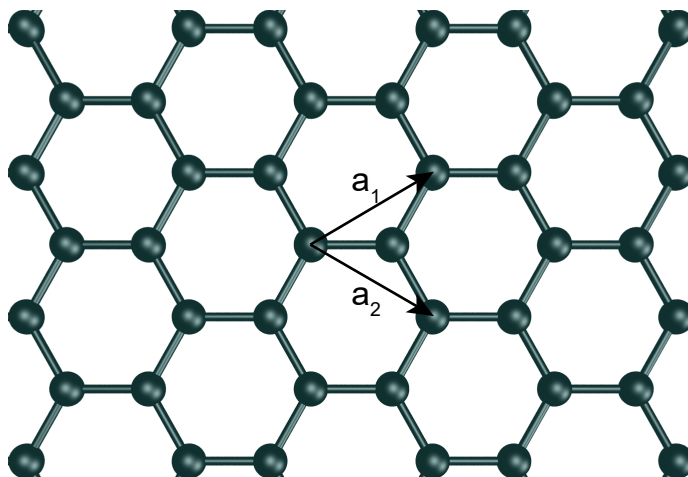


Figura 1.2 Estructura de la red de grafeno.

grafeno superpuestas unas encima de otras y unidas mediante fuerzas de Van der Waals, las cuales son muy débiles y se deben a atracciones polares. El electrón sobrante se aloja en un orbital p perpendicular al plano de los híbridos, y el solapamiento lateral de éstos da lugar a orbitales de tipo π . Estos electrones están débilmente unidos a sus núcleos y favorecen, por tanto, la deslocalización electrónica, responsable del extraordinario transporte electrónico del grafeno: una movilidad electrónica superior a $15000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [6], lo que lleva a una resistividad de $10^{-6} \Omega\text{cm}$. Además, el grafeno muestra el efecto Hall cuántico a temperatura ambiente, debido a que los portadores de carga se comportan como si no tuvieran masa, moviéndose por la red con muy poco *scattering* [8]. Otras características que hacen del grafeno un material muy especial son su bajísimo peso (0.77 miligramos por metro cuadrado) y su impermeabilidad a los gases [9].

Debido a estas propiedades, el grafeno se pretende utilizar (o se usa actualmente) en multitud de aplicaciones: en aeronáutica, como sustituto de las fibras de carbono, reduce significativamente el peso y mejora la conductividad eléctrica; en bioingeniería, para la fabricación de sensores bioeléctricos; en almacenamiento de energía, para aumentar la capacidad, tiempo de carga y longevidad de baterías y condensadores; en la industria solar fotovoltaica, como alternativa al silicio o al óxido de indio y estaño; en la industria militar, como sustituto del Kevlar en chalecos antibalas; y en particular en la industria electrónica, para el desarrollo de pantallas táctiles y nanotransistores.

Como se menciona al principio del presente apartado, el grafeno fue aislado por primera vez por exfoliación mecánica en 2004 y, en poco más de una década, se han desarrollado un gran número de métodos para su generación. Además de la exfoliación mecánica, se ha obtenido, por ejemplo, por exfoliación química, pirólisis, crecimiento epitaxial (estándar en la fabricación de dispositivos de silicio) y hasta con una batidora industrial. Actualmente, el método más eficiente para sintetizar grafeno a gran escala y bajo coste es, con diferencia, la deposición química de vapor (CVD). Las principales ventajas de este procedimiento son, por un lado, la alta calidad y pureza que se consigue, y por otro lado, la gran variedad de grafeno que puede ser sintetizado controlando los parámetros del proceso. Esto último es de vital importancia, ya que dependiendo de la aplicación que se quiera diseñar, se necesitarán unas propiedades determinadas, que dependen en gran medida de la presencia de defectos topológicos en la red.

Entender la existencia, comportamiento y evolución de defectos, que siempre están presentes en las redes cristalinas, es una cuestión clave en la ciencia de materiales. La presencia de defectos tiene, en general, una fuerte influencia negativa sobre las propiedades electrónicas, ópticas, térmicas, mecánicas y magnéticas de cualquier material. Sin embargo, hay defectos que pueden aportar características deseables en un material, como el dopaje de fósforo en silicio, que aumenta la conductividad de éste, o el endurecimiento por deformación en frío, en el que aumentando la densidad de dislocaciones en un material se incrementa el bloqueo al movimiento de dislocaciones, el cual a nivel macro se conoce como endurecimiento del material. Esto mismo sucede con numerosas propiedades del grafeno, que por ejemplo, en su estado prístino no presenta banda prohibida, necesaria para impedir la conducción de electrones bajo unas determinadas condiciones (por lo que no puede funcionar como semiconductor), mientras que se ha demostrado que con la introducción de ciertas configuraciones de bordes de grano se puede generar una banda prohibida de amplitud suficiente (similar a la del silicio) [10]. Para la introducción de defectos en la red de grafeno se conocen varias técnicas, como tratamientos químicos o la irradiación de electrones o iones. En resumen, la ingeniería de defectos en

redes cristalinas abre una nueva e innovadora manera de usar grafeno en aplicaciones en las que no es válido si permanece su red perfecta.

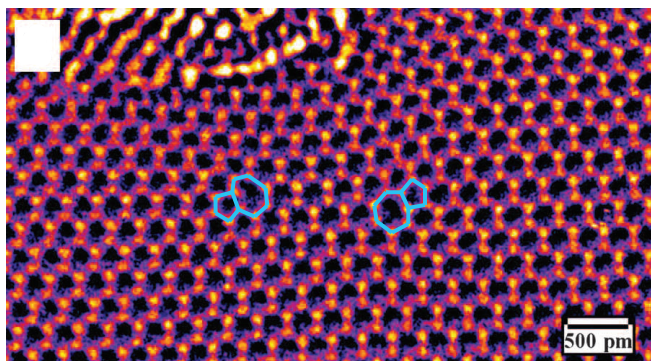


Figura 1.3 Dislocación simple en grafeno, en la que se aprecia el común 5-7-7-5, conocido como defecto de Stone-Wales. Imagen tomada con un microscopio de transmisión de electrones de alta resolución (HRTEM), extraída de Warner *et al.* [11].

Con objeto de proveer de un modelo de comportamiento que permita conocer la creación y evolución de algunos de los defectos más comunes en grafeno, se presenta en este trabajo un modelo de fuerzas interatómicas a partir del potencial LCBOPII (*Long-range Carbon Bond-Order Potential II*), desarrollado por Jan H. Los *et al.* [1], utilizando para su obtención el modelo discreto de redes cristalinas desarrollado por Ariza y Ortiz [2], y particularizado posteriormente para la estructura cristalina hexagonal del grafeno [12]. Se esboza a continuación el contenido de cada capítulo de este trabajo.

2 Teoría Discreta de Dislocaciones aplicada al grafeno

A la hora de abordar un problema como el que ocupa este trabajo, de escala atómica, el primer camino que surge es recurrir a la mecánica cuántica, en la que el operador para la energía total de un sistema es el Hamiltoniano, que para un sistema de electrones y núcleos es la suma de los Hamiltonianos de las interacciones núcleo-núcleo, electrón-electrón y núcleo-electrón

$$\hat{H} = \hat{H}_{NN} + \hat{H}_{ee} + \hat{H}_{Ne} \quad (2.1)$$

donde cada término es a su vez suma de una componente cinética y una potencial, como se muestra para el caso del Hamiltoniano entre núcleos

$$\hat{H}_{NN} = \hat{H}_{NN}^k + \hat{H}_{NN}^p = -\sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 + \frac{1}{2} \sum_{\substack{\alpha, \beta \\ \alpha \neq \beta}} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{|\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{R}_{\beta}|} \quad (2.2)$$

Por otro lado, el estado fundamental de un sistema cuántico no relativista viene dado por la ecuación de Schrödinger

$$\hat{H} \Psi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_{\alpha}) = E \Psi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_{\alpha}) \quad (2.3)$$

que dice que cuando el operador Hamiltoniano actúa sobre una función de onda $\Psi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_{\alpha})$ y el resultado es proporcional a la misma función de onda, entonces Ψ es un estado estacionario y la constante de proporcionalidad, E , es la energía del estado Ψ .

Pues bien, resolver la ecuación de Schrödinger para el Hamiltoniano de la ecuación (2.1) es computacionalmente muy costoso; incluso para un sistema de pocos átomos, la complejidad del problema excede por mucho las capacidades de cualquier computadora disponible actualmente. Por ejemplo, para una red de 10x10x10 entidades (electrones más núcleos), y asumiendo que se necesitan 10 bytes para almacenar un valor de la función de onda multicuerpo, necesitaríamos un ordenador con un trillón de terabytes [13].

Debido a lo expuesto anteriormente, este tipo de problemas son solo resolubles mediante aproximaciones, como las que se plantean en la Dinámica Molecular [14], donde la primera simplificación es que en lugar de considerar electrones, protones y neutrones, la entidad con la que se trabaja son los átomos. Sobre los mismos se definen una energía cinética y una energía potencial, y con éstas se resuelven las ecuaciones de la dinámica clásica de Newton. La energía cinética se aproxima como un promedio basado en una definición clásica de la temperatura en un sistema multicuerpo, de modo que por cada grado de libertad α

$$E_{\alpha}^k = \langle \frac{1}{2} m v_{\alpha}^2 \rangle = \frac{1}{2} k_B T \quad (2.4)$$

donde k_B es la constante de Boltzmann y el promedio se señala mediante $\langle \rangle$.

La aproximación de la energía potencial es considerablemente más compleja, y pasa por la construcción de un potencial interatómico empírico o semiempírico que dependa únicamente de las posiciones de los átomos que constituyen el sistema, y no de su velocidad. Esta dependencia es posible debido a que, como afirma la mecánica cuántica, la dinámica entre electrones y núcleos está desacoplada debido a la diferencia

de masas y velocidades, de forma que los electrones forman alrededor de sus núcleos un potencial que se adapta instantáneamente a los cambios debidos al movimiento de éstos. En el capítulo 3 se desarrolla más extensamente esta herramienta.

Por otro lado, la Dinámica Molecular también tiene sus limitaciones. La más inmediata es que al trabajar con dinámica explícita, el paso de tiempo está delimitado por la estabilidad numérica del sistema, por lo que los cálculos deben ser restringidos a cortos intervalos de tiempo, del orden de femtosegundos. Además, los esquemas atómicos son numéricos por naturaleza y no admiten la inclusión analítica de defectos en cristales, ya que estos modelos consideran las redes cristalinas como una colección de puntos que no siguen ninguna estructura topológica o diferencial. Y es que por naturaleza, la comprensión de defectos topológicos requiere una visión más amplia de las redes cristalinas, que incluya y generalice operadores diferenciales y entidades integrales del cálculo diferencial, lo que sí hace la teoría discreta de dislocaciones empleada en este trabajo y que a continuación se desarrolla para el caso del grafeno.

2.1 Conjunto diferencial discreto del grafeno

En el marco de la teoría discreta de dislocaciones, se considera la red de grafeno como un complejo simplicial C , o lo que es igual, se entiende el grafeno como un conjunto de celdas elementales con diferentes dimensiones, las cuales pueden estar formadas por átomos, enlaces o áreas hexagonales. Estas entidades son referidas como celdas- p (e_p), donde p es la dimensión de la celda. De modo que los átomos forman celdas-0, los enlaces constituyen celdas-1 y las áreas hexagonales constituyen celdas-2. El conjunto de celdas- p que existen en la red se denomina E_p .

Así mismo, se define el concepto de entorno local de e_p como el conjunto de complejos que interactúan con e_p , a partir de lo cual se agrupan elementos de una misma dimensión y tipo, entendiendo que dos elementos e_p y e'_p son del mismo tipo cuando los entornos $C(e_p)$ y $C(e'_p)$ están relacionados de forma que uno es traslación del otro.

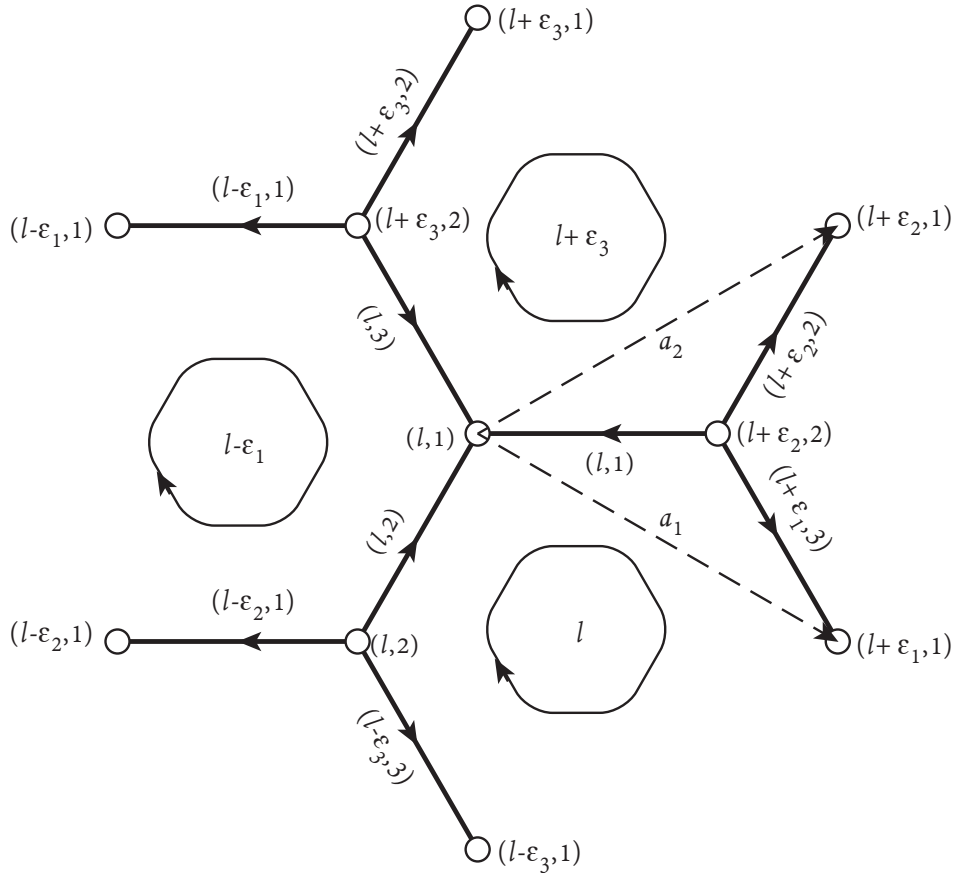


Figura 2.1 Representación del complejo simplicial de la red de grafeno.

La propiedad fundamental de las celdas del mismo tipo es que forman una red de Bravais, cuyos vectores base son $a_1 = (3a/2, -\sqrt{3}a/2, 0)$ y $a_2 = (3a/2, \sqrt{3}a/2, 0)$, y donde cada elemento de cada tipo puede ser identificado por dos coordenadas $\mathbf{l} = (l_1, l_2) \in \mathbb{Z}^2$ referidas a la base de Bravais. Tanto los vectores de la base como el reconocimiento de cada elemento hasta segundos vecinos se muestran en la figura 2.1, en la que se puede ver que las direcciones se han definido como $\epsilon_1 = (1, 0)$, $\epsilon_2 = (0, 1)$ y $\epsilon_3 = \epsilon_2 - \epsilon_1 = (-1, 1)$.

También se puede extraer de la figura 2.1 que el complejo simplicial del grafeno está formado por dos tipos de átomos ($E_0 = \{e_0(\mathbf{l}, \alpha), \alpha = 1, 2\}$), por tres tipos de enlaces ($E_1 = \{e_1(\mathbf{l}, \alpha), \alpha = 1, 2, 3\}$) y una sola celda hexagonal ($E_2 = \{e_2(\mathbf{l}, \alpha)\}$). Estos elementos se pueden apreciar más directamente en la figura 2.2.

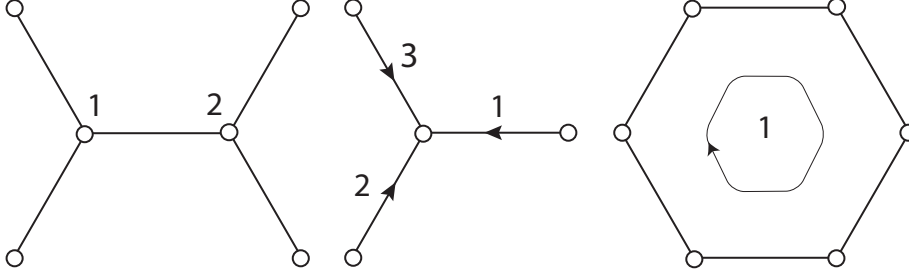


Figura 2.2 Celdas-0 (átomos), celdas-1 (enlaces) y celdas-3 (celda hexagonal) del grafeno.

Sobre cada tipo de celda existirán unas funciones llamadas *formas*, de distintas dimensiones. Así, las funciones definidas sobre los átomos se denominarán formas-0, aquellas definidas sobre los enlaces serán llamadas formas-1 y las funciones sobre las celdas hexagonales serán formas-2. Estas formas proporcionan el instrumento para describir el comportamiento de la red de grafeno, de modo que se trabaje con desplazamientos al tratar con átomos, con autodeformaciones en los cálculos sobre enlaces y con densidades de dislocación al trabajar con celdas hexagonales.

El siguiente paso es definir los operadores diferenciales discretos de la red, que actuarán sobre las formas que se tengan, para lo cual se partirá de la figura 2.3. Sea ω una forma-0 definida en los átomos de la red y e_{ab} un enlace atómico definido entre los átomos a y b , orientado de a hasta b . Entonces, el diferencial $d\omega(e_{ab})$ de ω en e_{ab} es

$$d\omega(e_{ab}) = \omega(e_a) - \omega(e_b) \quad (2.5)$$

Por otro lado, sea otra forma-1 ω definida en los enlaces atómicos y sea e_{abcdef} una celda hexagonal con los enlaces atómicos $e_{ab}, e_{bc}, e_{cd}, e_{de}, e_{ef}$ y e_{fa} a lo largo de su contorno. Entonces, el diferencial $d\omega(e_{abcdef})$ de ω en e_{abcdef} es

$$d\omega(e_{abcdef}) = -\omega(e_{ab}) + \omega(e_{bc}) - \omega(e_{cd}) + \omega(e_{de}) - \omega(e_{ef}) + \omega(e_{fa}) \quad (2.6)$$

Por último, si ω es una forma-2 definida en las celdas hexagonales, su diferencial es el vector

$$d\omega = \sum_{e_2 \in E_2(C)} \omega(e_2) \quad (2.7)$$

Por lo tanto, el operador diferencial extiende: formas-0, definidas en los átomos, a formas-1, definidas en los enlaces atómicos; formas-1, definidas en los enlaces atómicos, a formas-2, definidas en las celdas hexagonales; y formas-2, definidas en las celdas hexagonales, a vectores. Los operadores diferenciales discretos pueden entenderse como los equivalentes discretos del gradiente, el rotacional y la divergencia del cálculo vectorial. En concreto, el diferencial de formas-0 es el equivalente discreto del operador grad, el diferencial de formas-1 es el equivalente discreto del operador rot y el diferencial de formas-2 es el equivalente discreto del operador div del cálculo vectorial. Además, puede comprobarse a partir de la definición de los operadores diferenciales discretos [15] que

$$d^2 = 0 \quad (2.8)$$

que representa el equivalente discreto de las identidades $\text{rot} \circ \text{grad} = 0$ y $\text{div} \circ \text{rot} = 0$ del cálculo diferencial en \mathbb{R}^n .

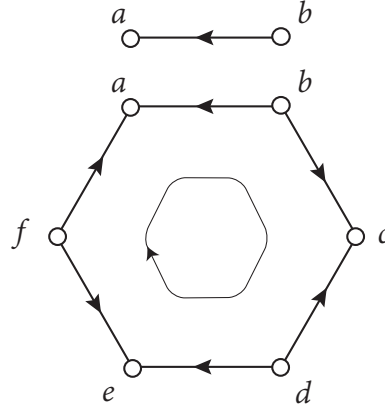


Figura 2.3 Diagrama para la definición de los operadores diferenciales discretos en grafeno.

Llegado este punto, y recordando que cada celda e_p constituye una red de Bravais y cumple por tanto invariancia traslacional, se aplica al estudio de las formas discretas descritas anteriormente la Transformada Discreta de Fourier (TDF) y sus propiedades, que incluyen la identidad de Parseval discreta y el teorema de convolución discreto. De modo que la transformada discreta de Fourier de una forma- p ω es

$$\widehat{\omega}(\boldsymbol{\theta}, \alpha) = \sum_{\boldsymbol{l} \in \mathbb{Z}^2} \omega(\boldsymbol{l}, \alpha) e^{-i\boldsymbol{\theta} \cdot \boldsymbol{l}} \quad (2.9)$$

donde, como se ha mencionado, \boldsymbol{l} son las coordenadas enteras de la red de Bravais y α puede valer 1 ó 2 para formas-0; 1, 2 ó 3 para formas-1 y 1 para formas-2. Su transformada inversa es

$$\omega(\boldsymbol{l}, \alpha) = \frac{1}{(2\pi)^2} \int_{-\pi}^{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \widehat{\omega}(\boldsymbol{\theta}, \alpha) e^{-i\boldsymbol{\theta} \cdot \boldsymbol{l}} d\theta_1 d\theta_2 \quad (2.10)$$

Del mismo modo, la TDF del diferencial $d\omega$ es

$$\widehat{d\omega}(\boldsymbol{\theta}, \alpha) = \sum_{\beta=1}^{N_p} \mathcal{Q}_{\alpha\beta}(\boldsymbol{\theta}) \widehat{\omega}(\boldsymbol{\theta}, \beta) \quad (2.11)$$

donde los coeficientes $\mathcal{Q}_{\alpha\beta}(\boldsymbol{\theta})$ representan la estructura diferencial de la red. Para la estructura diferencial del grafeno definida en las ecuaciones 2.5 y 2.6 se tiene

$$\mathcal{Q}_1(\boldsymbol{\theta}) = \begin{pmatrix} 1 & -e^{i\theta_2} \\ 1 & -1 \\ 1 & -e^{-i\theta_3} \end{pmatrix} \quad (2.12)$$

$$\mathcal{Q}_2(\boldsymbol{\theta}) = (e^{i\theta_3} - 1, 1 - e^{i\theta_1}, e^{i\theta_1} - e^{i\theta_3}) \quad (2.13)$$

que definen las representaciones en el dominio de Fourier de los diferenciales de formas-0 y formas-1, respectivamente, siendo $\theta_3 = \theta_2 - \theta_1$.

2.2 Elasticidad discreta de redes armónicas

Partiendo de la descripción diferencial del grafeno dada en la sección anterior, se presenta aquí la elasticidad discreta de la red armónica definida, centrada en la expresión de la energía del sistema.

Gracias a la invariancia ante traslaciones de la red perfecta de grafeno, se puede expresar la energía armónica siguiendo [2] como

$$E(\mathbf{u}) = \frac{1}{2} \sum_{e_1 \in E_1} \sum_{e'_1 \in E_1} B_{ij}(e_1, e'_1) du_i(e_1) du_j(e'_1) \equiv \frac{1}{2} \langle \mathbf{B} d\mathbf{u}, d\mathbf{u} \rangle \quad (2.14)$$

donde $B_{ij}(e_1, e'_1)$ representa la energía de interacción dado un diferencial de desplazamiento unidad en la dirección de la coordenada j en el enlace e'_1 y un diferencial de desplazamiento unidad en la dirección de la coordenada i en el enlace e_1 . Esta matriz de constantes de fuerza en los enlaces, B_{ij} , se puede entender como el equivalente *nano* a la matriz de rigidez de las estructuras; y esta expresión de la energía se puede obtener a partir de plantear una serie de Taylor en torno a las posiciones de equilibrio, en la que la primera derivada es nula por equilibrio de fuerzas, se selecciona la segunda derivada y se desprecian los términos de orden superior a ésta.

Dado que el operador diferencial es lineal, la energía 2.14 puede expresarse alternativamente como

$$E(\mathbf{u}) = \frac{1}{2} \sum_{e_0 \in E_0} \sum_{e'_0 \in E_0} A_{ij}(e_0, e'_0) u_i(e_0) u_j(e'_0) \equiv \frac{1}{2} \langle \mathbf{A}\mathbf{u}, \mathbf{u} \rangle \quad (2.15)$$

donde $A_{ij}(e_0, e'_0)$ representa la energía de interacción dado un desplazamiento unidad en la dirección de la coordenada j en el átomo e'_0 y un desplazamiento unidad en la dirección de la coordenada i en el átomo e_0 .

Además, por la invariancia ante traslaciones de la red, es posible escribir $\mathbf{B}\mathbf{d}\mathbf{u}$ y $\mathbf{A}\mathbf{u}$ en forma de convolución

$$(\mathbf{B}\mathbf{d}\mathbf{u})_i(\mathbf{l}, \alpha) = \sum_{\mathbf{m} \in \mathbb{Z}^n} \sum_{\beta=1}^{N_1} \Psi_{ij} \left(\frac{\mathbf{l}-\mathbf{m}}{\alpha \beta} \right) d u_j(\mathbf{m}, \beta) \equiv (\Psi * \mathbf{d}\mathbf{u})_i(\mathbf{l}, \alpha) \quad (2.16)$$

$$(\mathbf{A}\mathbf{u})_i(\mathbf{l}, \alpha) = \sum_{\mathbf{m} \in \mathbb{Z}^n} \sum_{\beta=1}^{N_0} \Phi_{ij} \left(\frac{\mathbf{l}-\mathbf{m}}{\alpha \beta} \right) u_j(\mathbf{m}, \beta) \equiv (\Phi * \mathbf{u})_i(\mathbf{l}, \alpha) \quad (2.17)$$

donde $\Psi_{ij} \left(\frac{\mathbf{l}-\mathbf{m}}{\alpha \beta} \right)$, la matriz de constantes de fuerza en los enlaces reducida, representa la energía de interacción que resulta de un desplazamiento diferencial unitario en la j -ésima coordenada del enlace $e_1(\mathbf{m}, \beta)$ con otro desplazamiento diferencial unitario en la i -ésima coordenada del enlace $e_1(\mathbf{l}, \alpha)$; mientras que la matriz de constantes de fuerza interatómicas, $\Phi_{ij} \left(\frac{\mathbf{l}-\mathbf{m}}{\alpha \beta} \right)$, representa la energía de interacción que resulta de un desplazamiento unitario en la j -ésima coordenada del átomo $e_0(\mathbf{m}, \beta)$ y otro de la i -ésima coordenada del átomo $e_0(\mathbf{l}, \alpha)$. Para el grafeno, $N_0 = 2$ y $N_1 = 3$, ya que hay dos tipos de átomos y tres tipos de enlaces.

Sobre las ecuaciones 2.17 y 2.16, escritas en forma de convolución, se puede aplicar la identidad de Parseval y el teorema de convolución, obteniendo las siguientes expresiones de la energía en el espacio de Fourier

$$E(\mathbf{u}) = \frac{1}{(2\pi)^2} \int_{[-\pi, \pi]^2} \frac{1}{2} \langle \widehat{\Psi}(\boldsymbol{\theta}) \widehat{\mathbf{d}\mathbf{u}}(\boldsymbol{\theta}), \widehat{\mathbf{d}\mathbf{u}}^*(\boldsymbol{\theta}) \rangle d^2 \boldsymbol{\theta} \quad (2.18)$$

$$E(\mathbf{u}) = \frac{1}{(2\pi)^2} \int_{[-\pi, \pi]^2} \frac{1}{2} \langle \widehat{\Phi}(\boldsymbol{\theta}) \widehat{\mathbf{u}}(\boldsymbol{\theta}), \widehat{\mathbf{u}}^*(\boldsymbol{\theta}) \rangle d^2 \boldsymbol{\theta} \quad (2.19)$$

Las representaciones anteriores indican que los campos de constantes de fuerzas entre enlaces atómicos, Ψ , y entre átomos, Φ , están relacionados por

$$\widehat{\Phi}_{ij} = \mathbf{Q}_1^T \widehat{\Psi}_{ij} \mathbf{Q}_1^* \quad (2.20)$$

Gracias a esta identidad, será posible obtener $\widehat{\Phi}_{ij}$ a partir de $\widehat{\Psi}_{ij}$ y operar como se muestra en capítulos posteriores, donde se describirán el resto de elementos de la elasticidad discreta según vaya siendo necesario.

Al igual que la dinámica molecular, comentada al principio del presente capítulo, la elasticidad discreta de cristales requiere de un potencial interatómico que aporte la información necesaria para el cálculo de las matrices de constantes de fuerza. En este trabajo se hace uso del potencial LCBOPII, que se expone en el siguiente capítulo.

3 El potencial LCBOP II

La construcción de un potencial computacionalmente eficiente que describa de forma precisa las interacciones atómicas en cristales covalentes es aún un desafío para la comunidad física. Antes de presentar el potencial utilizado en el presente trabajo, se muestra a continuación una breve introducción a los potenciales interatómicos y su avance en el tiempo.

3.1 Introducción a los potenciales interatómicos

En general, la energía dada por un potencial empírico clásico (también llamados potenciales analíticos) responde a una función de la forma

$$U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_n) = \sum_i U_1(\mathbf{r}_i) + \sum_i \sum_{j>i} U_2(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) + \sum_i \sum_{j>i} \sum_{k>j} U_3(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k) + \dots \quad (3.1)$$

donde U_1 es la energía del átomo i asociada a un campo externo o condiciones de contorno, el término entre pares U_2 representa la interacción de cualquier par de átomos y U_3 y subsecuentes términos representan la interacción entre tres o más átomos.

El tipo de potencial más simple es aquel entre pares, como es el caso del potencial de Lennar-Jones [16]. Estos potenciales son poco precisos y, debido a su simplicidad, fallan al calcular la energía de defectos topológicos. Por ello se desarrollaron posteriormente potenciales multicuerpo, como los potenciales de orden de enlace (*bond order*), entre los que destacan el potencial de Tersoff [17], el de Brenner [18] y el AIREBO, de Stuart *et al* [19]. Estos potenciales son capaces de distinguir e incluir diferentes tipos y órdenes de enlace atómicos, ya que contienen una interpolación entre la coordinación (número de vecinos de un átomo) y la fuerza de las interacciones atómicas. Por tanto, estos potenciales se pueden usar tanto para problemas que consideran grandes desplazamientos, defectos topológicos e incluso para simular reacciones químicas.

Además, y dentro de los potenciales tipo *bond order*, los últimos potenciales desarrollados son de tipo reactivo; ejemplos de este tipo son el AIREBO (Adaptative Intermolecular Reactive Empirical Bond-Order) o el ReaxFF (Reactive Force Field for Hydrocarbons) [20]. En estos modelos la energía total es suma de varias contribuciones más o menos independientes; además se distinguen de los tipo *bond order* clásicos, en que tienen en cuenta interacciones de mayor alcance.

De tipo reactivo es el potencial usado en este trabajo: LBOP II (Long-range reactive Bond-Order Potential II), presentado por Jan H. Los *et al* en 2005 [1], es una segunda versión del potencial desarrollado por los mismos autores en 2003 [21].

3.2 Long-range Carbon Bond-Order Potential II

El LCBOP fue un potencial surgido para paliar algunos de los problemas que presentaba el potencial REBO (*Reactive Bond Order*), de Brenner [18]. Este potencial no incluye un término que tenga en cuenta las interacciones de larga distancia, que juegan un papel fundamental en varias estructuras atómicas basadas en carbono; por ejemplo, son responsables de las uniones entre las láminas de grafeno que componen el grafito. Por ello, la primera versión de este potencial añade un término de largo alcance y rehace el término de corto alcance, en el que se consideran todas las propiedades de los enlaces entre primeros vecinos, incluyendo la conjugación (conceptos ambos que se aclaran en este mismo apartado).

Otra de las motivaciones que dieron lugar a este potencial, que únicamente es aplicable a materiales formados por átomos de carbono (no es válido para hidrocarburos, que sí se pueden estudiar con otros potenciales reactivos como el AIREBO), es la ausencia de un modelo que describiera un estado donde se presenten a la vez fases líquida y sólida. Para lograr esto, los autores del potencial añadieron una nueva forma de calcular las interacciones torsionales que no tienen el resto de potenciales reactivos avanzados, los cuales generan falsas torsiones en determinados casos, y es que este fenómeno juega un papel muy importante en las interfases líquido-sólido. A partir del potencial LCBOPII, los autores del mismo presentaron un diagrama de fase líquido-grafito-diamante de gran precisión a presiones y temperaturas extremas [22], lo que demuestra la validez del potencial para realizar estudios cuantitativos del comportamiento en fases de transición. Aunque esto no entra dentro de lo contemplado en el presente trabajo, fue uno de los motivos por los que se escogió este potencial, ya que las interfases conllevan grandes deformaciones, como ocurre en el caso de los defectos topológicos que se estudian en este trabajo. Además, en estudios posteriores se prevé incluir este potencial en un modelo de comportamiento con temperatura que pueda llevar al grafeno a temperaturas cercanas a la de fusión, para comprobar su estabilidad térmica.

Entrando ya en la formulación del potencial, el LCBOPII dice que la energía de un sistema de N_{at} viene dada por

$$E_b = \frac{1}{2} \sum_{i,j}^{N_{at}} \left(S_{sr,ij}^{down} V_{ij}^{sr} + S_{sr,ij}^{up} V_{ij}^{lr} + \frac{1}{Z_i^{mr}} S_{mr,ij}^{up} V_{ij}^{mr} \right) \quad (3.2)$$

donde V_{ij}^{sr} describe las interacciones entre átomos unidos por enlaces covalentes y $V_{ij}^{lr} = V^{lr}(r_{ij})$ representa las interacciones de larga distancia entre átomos que no comparten ningún enlace convencional, siendo $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ la distancia interatómica entre cada par ij . Así mismo, V_{ij}^{mr} es el término de interacción atractiva de rango medio, ajustado con cálculos *ab initio* sobre las curvas de disociación de enlaces simples, dobles y triples. Este término se centra únicamente en la energía asociada a la formación y rotura de enlaces y se hace nulo cuando el material está en una única fase, como es el caso que ocupa el presente trabajo, por lo que este término no se tendrá en cuenta a la hora de formular la energía.

Las funciones escalón, S , se definen como

$$S^{down}(x) = \Theta(-x) + \Theta(x)\Theta(1-x)(1+2x+px^2)(1-x)^2 \quad (3.3)$$

$$S^{up}(x) = 1 - S^{down}(x) \quad (3.4)$$

donde $\Theta(x)$ es la función escalón de Heavyside.

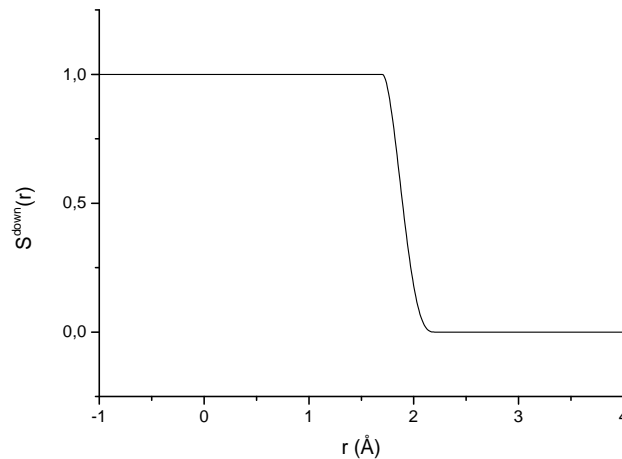


Figura 3.1 Función escalón S_{sr}^{down} que apaga gradualmente cualquier función a la que multiplique de 1.7 Å a 2.2 Å.

Tabla 3.1 Parámetros de las funciones escalón empleadas. Distancias en Å.

	q	q_{min}	q_{max}	p
S_{sr}^{down}	r_{ij}	1.7	2.2	3
S_{lr}^{down}	r_{ij}	5.5	6.0	0
S_N^{down}	r_{ij}	1.7	2.2	-3

3.2.1 Potencial de corto alcance V^{sr}

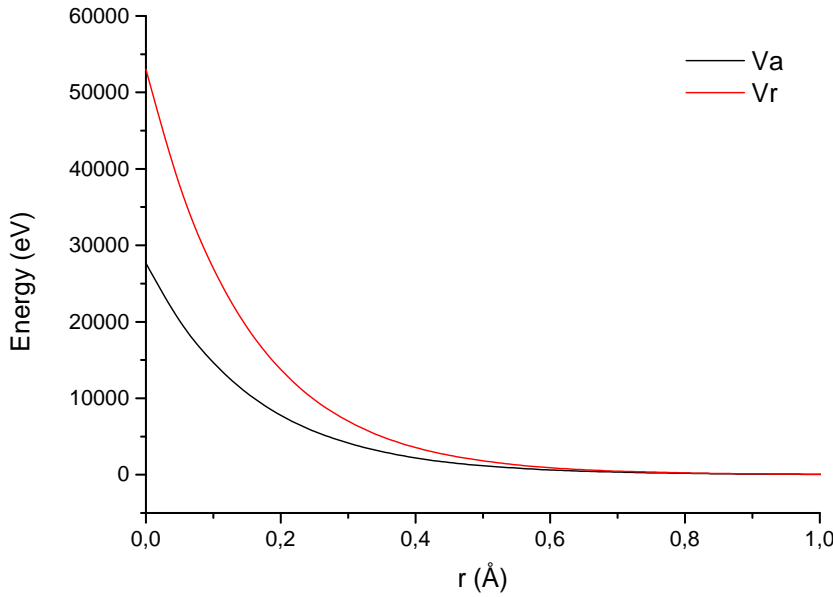
La componente V^{sr} es un potencial de tipo Brenner tal que

$$V_{ij}^{sr} = V_{R,ij}^{sr} - B_{ij} V_{A,ij}^{sr} \quad (3.5)$$

donde $V_{R,ij}^{sr}$ y $V_{A,ij}^{sr}$ son interacciones entre pares de repulsión y atracción, respectivamente, que se escriben como

$$V_{R,ij}^{sr} = A^{sr} e^{-\alpha r_i} \quad (3.6)$$

$$V_{A,ij}^{sr} = B_1^{sr} e^{-\beta_1 r_i} + B_2^{sr} e^{-\beta_2 r_i} \quad (3.7)$$

**Figura 3.2** Términos de atracción ($V_{A,ij}$) y repulsión ($V_{R,ij}$) del potencial de corto alcance en función de la distancia entre los pares ij .

El término de orden de enlace, B_{ij} , incluye los efectos multicuerpo y es suma de varios términos

$$B_{ij} = \frac{1}{2} (b_{ij} + b_{ji}) + F_{ij}^{conj} + A_{ij} + T_{ij} \quad (3.8)$$

donde b_{ij} depende de los ángulos de enlace, F_{ij} tiene en cuenta la deslocalización electrónica (que aparece si el sistema es conjugado), A_{ij} añade la influencia de los orbitales antienlazantes, término nulo en este trabajo, pues no se ha considerado la posibilidad de que existan vacantes en la red. Por último, T_{ij} es el término para la torsión.

Término b_{ij}

La parte dependiente del ángulo entre enlaces viene dada por

$$b_{ij} = \left(1 + \sum_{k \neq i,j} S_N^{\text{down}}(r_{ik}) H(\delta r_{ijk}) G(\cos \theta_{ijk}, N_{ijk}) \right)^{-1/2} \quad (3.9)$$

donde θ_{ijk} es el ángulo entre los enlaces ij e ik , $\delta r_{ijk} = r_{ij} - r_{ik}$ y N_{ijk} es el número de coordinación reducido, definido como

$$N_{ijk} = \sum_{l \neq i,j,k} S_{N,il}^{\text{down}} = N_i - S_{N,ij}^{\text{down}} - S_{N,ik}^{\text{down}} \quad (3.10)$$

donde N_i es el número de coordinación del átomo i , o lo que es igual, el número de átomos con los que el átomo i comparte un enlace covalente, y se define como

$$N_i = \sum_{j \neq i} S_{N,ij}^{\text{down}} \quad (3.11)$$

Usando una notación simplificada en la que $y = \cos \theta_{ijk}$ y $z = N_{ijk}$, la función angular $G(y,z)$ es igual a

$$G(y,z) = \Theta(y_0(z) - y) G_1(y) + \Theta(y - y_0(z)) G_2(y,z) \quad (3.12)$$

donde $G_1(y)$ es una función angular ajustada con propiedades de varios cristales, desde cadenas a redes cúbicas centradas en las caras, mientras que $G_2(y,z)$ da una correlación angular más débil que $G_1(y)$, entrando en juego para bajas coordinaciones y pequeños ángulos; el valor de $y_0(z)$ viene dado por

$$y_0(z) = A_{y_0} + B_{y_0}(z + z^2) \quad (3.13)$$

Para altas coordinaciones $y_0(z)$ se hace mayor que uno y $G(y,z) = G_1(y)$ para todos los ángulos.

Durante las comprobaciones pertinentes del potencial, se detectó un fallo por el cual la función $G_1(y)$, tal y como aparece en el artículo que describe el potencial [1], es discontinua y no derivable, lo que es requisito indispensable para la utilización del potencial (como se verá en el capítulo 4). Por ello, se ha modificado y queda como

$$G_1(y) = \begin{cases} g_{\min} + (y+1)^2 \sum_{n=0}^2 g_{1,n} y^n & -1 \leq y < -1/3 \\ g_{\max} + (y-1)^2 \sum_{n=0}^4 g_{3,n} y^n & -1/3 \leq y \leq 1 \end{cases} \quad (3.14)$$

Y $G_2(y,z)$

$$G_2(y,z) = g_{z,\max} + (1-y)^2 \sum_{n=0}^2 g_{z,n} y^n \quad (3.15)$$

donde

$$g_{z,\max} = g_{\max} - (A_g + B_g z + C_g z^4)(1-y_0)^3 \quad (3.16)$$

$$g_{z,2} = \frac{d_g z^4}{1 + E_g z^4} \quad (3.17)$$

Los coeficientes $g_{z,0}$ y $g_{z,1}$ quedan determinados por el requerimiento que tiene $G(y,z)$ de ser continua hasta la primera derivada.

Tabla 3.2 Parámetros del término de corto alcance V^{sr} . Las unidades para la energía y la longitud son eV y Å, respectivamente.

V_R	$A^{sr} = 53026.92614$	$\alpha = 6.74750993$	
V_A	$B_1^{sr} = 27618.35706$ $B_2^{sr} = 34.07142502$	$\beta_1 = 6.34503890$ $\beta_2 = 1.19712839$	
G	$g_{min} = 0.0020588719$ $g_{1,0} = 0.7233666272$ $g_{2,0} = 0.73994527795$ $g_{2,3} = -33.96127110$ $g_{3,0} = -15.19$ $g_{3,3} = 0.9899080993$ $A_{y_0} = -0.4$ $A_g = 5.6304664723$ $D_g = -0.189175977654$	$g_{gr} = 0.0831047003$ $g_{1,1} = 1.7334665088$ $g_{2,1} = -1.999211817$ $g_{2,4} = -44.65392079$ $g_{3,1} = -25.6168552398$ $g_{3,4} = 13.66416160$ $B_{y_0} = 0.01875$ $B_g = 0.1516943990$ $E_g = 0.050977653631$	$g_{max} = 16.0$ $g_{1,2} = 1.8701997632$ $g_{2,2} = -17.43251545$ $g_{3,2} = -21.51728397$ $C_g = 0.009832975891$
H	$d = 0.14$	$C_1 = 3.335$	$C_4 = 220.0$
T_{ij}		$A_t = -13.152909887$	

Por otro lado, la función $H(\delta_{ijk})$ viene definida como

$$H(x) = \begin{cases} H_1(x) = L \left[1 + \kappa(x+d) \left(\frac{1}{1+[\kappa(x+d)]^4} \right)^{1/4} \right] & x < -d \\ H_2(x) = 1 + C_1 x + \frac{1}{2} C_1^2 x^2 + C_4 x^4 + C_6 x^6 & -d \leq x \leq d \\ H_3(x) = R_0 + R_1(x-d) & x > d \end{cases} \quad (3.18)$$

siendo tres los parámetros independientes d , C_1 y C_4 (ver tabla 3.2); el resto de parámetros, L , κ , C_6 , R_0 y R_1 se obtienen aplicando la continuidad de H hasta su segunda derivada en $x = \pm d$.

Término T_{ij}

El término de torsión viene dado por

$$T_{ij} = \sum_{\{\sigma_k=0,1\}}'' \sum_{\{\sigma_l=0,1\}}'' W_{ij,\{\sigma_k\}} W_{ji,\{\sigma_l\}} t_{ij} \left(\tilde{y}_{ij}, N_{ij,\{\sigma_k\}\{\sigma_l\}}^{conj} \right) \quad (3.19)$$

donde los sumatorios con dos primas indican que la función se evaluará en las configuraciones que cumplan $(N_{ij,\{\sigma_k\}}, N_{ji,\{\sigma_l\}}) = (2,2)$, siendo $N_{ij,\{\sigma_k\}}$ el número de vecinos del átomo i excluyendo al j . Como en el presente trabajo no se ha considerado la presencia de vacantes, el término de torsión se evaluará en todos los pares ij . El doble sumatorio recorre todos los pares σ_k y σ_l tal que $\sigma_k = [0,0],[1,0],[0,1],[1,1]$ y $\sigma_l = [0,0],[1,0],[0,1],[1,1]$, por lo que la función se evalúa 16 veces, lo que constituye un artificio para ponderar interacciones parciales en combinación con las funciones de peso W_{ij} , que se definen como

$$W_{ij,\{\sigma_k\}} = \prod_{k \neq i,j} \left(\sigma_k S_{N,ik}^{down} + (1 - \sigma_k)(1 - S_{N,ik}^{down}) \right) \quad (3.20)$$

Nótese que para cualquier vecino completo k de i , entendiendo por vecino completo aquel a una distancia no superior a 1.7Å (lo que ocurrirá en la práctica totalidad de la red), toda pareja $\{\sigma_k\}$ que contenga un cero dará como resultado que la función de peso es nula.

Volviendo a la término de torsión, se puede ver que t_{ij} depende de $\tilde{y}_{ij} = \cos(\omega_{ij})$ y del número de conjugación $N_{ij,\{\sigma_k\}\{\sigma_l\}}^{conj}$. El fenómeno de la conjugación se da típicamente en compuestos orgánicos, donde los átomos alternan enlaces simples, dobles y triples, lo que resulta en una deslocalización de los electrones de valencia de los orbitales π , incrementándose la estabilidad y disminuyendo la energía del sistema. Sin embargo, esta deslocalización puede darse cuando en una zona de la red que esté muy deformada, un átomo i tiene algún vecino k muy cerca y su átomo j correspondiente tiene un vecino l muy alejado. Por otro lado, se

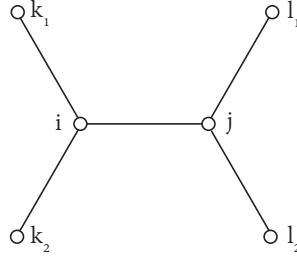


Figura 3.3 Esquema que representa los átomos que entran en juego en la torsión.

Tabla 3.3 Parámetros del potencial de largo alcance V^{lr} . Las unidades para la energía y la longitud son eV y \AA , respectivamente.

$$\begin{aligned} r_0 &= 3.715735 & \varepsilon_2 &= 0.002827918 \\ \lambda_1 &= 1.338162 & \lambda_2 &= 2.260479 \end{aligned}$$

ha comprobado que en las redes de grafeno con defectos topológicos conocidas, la distancia interatómica no excede de 1.7\AA , por lo que se asume que $N_{ij,\{\sigma_k\}\{\sigma_l\}}^{conj} = 0$ y t_{ij} es igual a

$$t_{i,j}(\tilde{y}) = \frac{1}{64} A_t (\tilde{y}^2 (1 - \tilde{y}^2))^2 \quad (3.21)$$

En otros potenciales tipo REBO el ángulo de torsión se define como el ángulo existente entre los planos formados por los vectores $(\mathbf{r}_{ij}, \mathbf{r}_{ik})$ y $(\mathbf{r}_{ij}, \mathbf{r}_{jl})$. Sin embargo, se ha comprobado que considerar este ángulo directamente devuelve falsas torsiones en algunos casos, por lo que en LCBOP II se define coseno del ángulo de torsión como

$$\tilde{y} = \cos(\omega_{ij,\{\sigma_k\}\{\sigma_l\}}) = \frac{\mathbf{t}_{ijk} \cdot \mathbf{t}_{jil}}{|\mathbf{t}_{ijk}| |\mathbf{t}_{jil}|} \quad (3.22)$$

donde el vector \mathbf{t}_{ijk} es

$$\mathbf{t}_{ijk} = \hat{\mathbf{r}}_{ij} \times \hat{\mathbf{w}}_{ijk}^- + (\hat{\mathbf{r}}_{ij} \cdot \hat{\mathbf{w}}_{ijk}^-) (\hat{\mathbf{r}}_{ij} \times \hat{\mathbf{w}}_{ijk}^+) \quad (3.23)$$

donde a su vez

$$\mathbf{w}_{ijk}^- = \frac{\hat{\mathbf{r}}_{ik1} - \hat{\mathbf{r}}_{ik2}}{|\hat{\mathbf{r}}_{ik1} - \hat{\mathbf{r}}_{ik2}|}, \quad \mathbf{w}_{ijk}^+ = \frac{\hat{\mathbf{r}}_{ik1} + \hat{\mathbf{r}}_{ik2}}{|\hat{\mathbf{r}}_{ik1} + \hat{\mathbf{r}}_{ik2}|} \quad (3.24)$$

y donde $\mathbf{r}_{ij} = \hat{\mathbf{r}}_{ij} / |\mathbf{r}_{ij}|$.

3.2.2 Potencial de largo alcance V^{lr}

Las interacciones de largo alcance se formulan como un potencial entre pares de átomos

$$V^{lr} = [\Theta(r_0 - r) V_1^{lr}(r) + \Theta(r - r_0) V_2^{lr}(r)] S_{lr}^{down}(r) \quad (3.25)$$

donde $V_i^{lr}(r)$ ($i = 1, 2$) son funciones estándar de Morse más una constante

$$V_i^{lr}(r) = \varepsilon_i \left(e^{-2\lambda_i(r-r_0)} - 2e^{-\lambda_i(r-r_0)} \right) + v_i \quad (3.26)$$

y $S_{lr}^{down}(r)$ es una función escalón suave que anula las interacciones a partir de distancias interatómicas mayores de 6\AA . Las dos funciones de Morse están conectadas cumpliendo la continuidad de V^{lr} hasta la segunda derivada en $r = r_0$, lo que implica que $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 \lambda_2^2 / \lambda_1^2$ y $v_1 = \varepsilon_1 - \varepsilon_2$, con $v_2 = 0$. Cuando este término de larga distancia se aplica a láminas de grafito, se comprueba que la distancia de equilibrio que resulta coincide con la experimental, de 3.35\AA , siendo la energía entre láminas de $25\text{meV}/atom$.

4 Modelo de fuerzas interatómicas

Como se ha desarrollado en el capítulo 2, es posible escribir la energía armónica de una red cristalina en función de una matriz de constantes de fuerza en los átomos Φ , o de de una matriz de constantes de fuerza en los enlaces Ψ , teniendo esta expresión su origen en una expansión en series de Taylor hasta la segunda derivada de la energía. Antes de entrar en su obtención, se muestra a continuación cómo esta expansión de Taylor ayuda a entender las propiedades de las matrices de constantes de fuerza.

4.1 Propiedades de Φ_{ij}

4.1.1 Interpretación de Φ_{ij}

El desarrollo en serie de Taylor de un potencial hasta orden 2 tiene la siguiente expresión

$$E = E_0 + \Phi_i \begin{pmatrix} l \\ \alpha \end{pmatrix} u_i \begin{pmatrix} l \\ \alpha \end{pmatrix} + \frac{1}{2} \Phi_{ij} \begin{pmatrix} l & m \\ \alpha & \beta \end{pmatrix} u_i \begin{pmatrix} l \\ \alpha \end{pmatrix} u_j \begin{pmatrix} m \\ \beta \end{pmatrix} + \mathcal{O}(u^3) \quad (4.1)$$

donde

$$\Phi_i \begin{pmatrix} l \\ \alpha \end{pmatrix} = \left. \frac{\partial E}{\partial u_i \begin{pmatrix} l \\ \alpha \end{pmatrix}} \right|_{u=0} \quad (4.2)$$

$$\Phi_{ij} \begin{pmatrix} l & m \\ \alpha & \beta \end{pmatrix} = \left. \frac{\partial^2 E}{\partial u_i \begin{pmatrix} l \\ \alpha \end{pmatrix} \partial u_j \begin{pmatrix} m \\ \beta \end{pmatrix}} \right|_{u=0} \quad (4.3)$$

Por un lado, el gradiente de un potencial es la fuerza cambiada de signo

$$\frac{\partial E}{\partial u_i \begin{pmatrix} l \\ \alpha \end{pmatrix}} = -F_i \begin{pmatrix} l \\ \alpha \end{pmatrix} \quad (4.4)$$

y por otro lado, los desplazamientos están referidos a la situación de equilibrio, donde la fuerza resultante que actúa sobre un átomo es nula, por lo que de la ecuación anterior combinada con 4.2 se deduce que

$$\Phi_i \begin{pmatrix} l \\ \alpha \end{pmatrix} = 0 \quad \forall \begin{pmatrix} l \\ \alpha \end{pmatrix} \quad (4.5)$$

Si a su vez se sustituyen las ecuaciones anteriores en la expansión 4.1, se deduce finalmente que la fuerza sobre un átomo i es igual a

$$F_i \begin{pmatrix} l \\ \alpha \end{pmatrix} = - \sum_{m,j} \Phi_{ij} \begin{pmatrix} l & m \\ \alpha & \beta \end{pmatrix} u_j \begin{pmatrix} m \\ \beta \end{pmatrix} \quad (4.6)$$

de donde puede obtenerse una nueva interpretación en términos de fuerzas: la matriz $\Phi_{ij} \begin{pmatrix} l & m \\ \alpha & \beta \end{pmatrix}$ representa la fuerza que actúa en el átomo $i \begin{pmatrix} l \\ \alpha \end{pmatrix}$ cuando aplico un desplazamiento unitario en el átomo $j \begin{pmatrix} m \\ \beta \end{pmatrix}$. Gracias a esta interpretación, donde se dejan de lado conceptos energéticos, es más sencillo obtener las propiedades y relaciones que deben cumplir las matrices de constantes de fuerza.

4.1.2 Forma de las matrices Φ_{ij}

El significado físico de la matriz de constantes de fuerza lleva a que la simetría de la red determine la forma y los parámetros mínimos que componen las matrices Φ_{ij} , en función del tipo de vecino que se considere. Partiendo de que en este estudio se consideran hasta vecinos cuartos siguiendo la distribución de la figura 4.1, en la que el átomo de referencia es el 0 y donde el eje z se escoge perpendicular al plano y el eje x en la dirección de 01, se establecen a cada tipo de vecino las siguientes relaciones:

- Para primeros vecinos es posible aplicar que, por estar el átomo 1 contenido en los planos xz y xy , su matriz de fuerza Φ_{01} debe cumplir la reflexión en dichos planos

$$\Phi_{01} = R_{y \rightarrow -y}^T \Phi_{01} R_{y \rightarrow -y} \quad (4.7)$$

$$\Phi_{01} = R_{z \rightarrow -z}^T \Phi_{01} R_{z \rightarrow -z} \quad (4.8)$$

donde las matrices de reflexión son

$$R_{y \rightarrow -y} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad R_{z \rightarrow -z} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (4.9)$$

Además, las matrices de constantes de los átomos 2 y 3 se relacionan entre sí y con Φ_{01} porque son matrices giradas 120° y 240° , relación que se refleja como

$$\Phi_{02} = R_{120}^T \Phi_{01} R_{120} \quad (4.10)$$

donde la matriz de rotación para un ángulo θ en el plano xy es

$$R_\theta = \begin{pmatrix} \cos\theta & -\sin\theta & 0 \\ \sin\theta & \cos\theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (4.11)$$

En base a estas relaciones, que se cumplen igual para terceros vecinos, se puede escribir

$$\Phi_i = - \begin{pmatrix} \alpha_i & 0 & 0 \\ 0 & \beta_i & 0 \\ 0 & 0 & \delta_i \end{pmatrix}_{i=1,3} \quad (4.12)$$

- En cuanto a los vecinos segundos, se tiene que la forma de las matrices Φ_{04} y Φ_{07} vendrá condicionada por la reflexión de ambas en el eje z , que por ejemplo para Φ_{04}

$$\Phi_{01} = R_{z \rightarrow -z}^T \Phi_{01} R_{z \rightarrow -z} \quad (4.13)$$

por la simetría respecto del eje xz que tienen entre sí

$$\Phi_{07} = R_{y \rightarrow -y}^T \Phi_{04} R_{y \rightarrow -y} \quad (4.14)$$

y porque la fuerza que ejerza el átomo 4 sobre el 0 será la misma que exista entre el átomo 0 y el 7

$$\Phi_{04}^T = \Phi_{07} \quad (4.15)$$

De nuevo, las matrices de constantes de segundos vecinos son rotaciones de 120° y 240° unas de otras. Aplicando las ecuaciones anteriores, se puede escribir que la forma que deben de cumplir las matrices de constantes de fuerza de segundos vecinos es

$$\Phi_2 = - \begin{pmatrix} \alpha_2 & \gamma_2 & 0 \\ -\gamma_2 & \beta_2 & 0 \\ 0 & 0 & \delta_2 \end{pmatrix} \quad (4.16)$$

Para cuartos vecinos las relaciones geométricas son muy similares a las que se presentan en los segundos vecinos, con la salvedad de que no hay una pareja de átomos alineada con el átomo 0, por lo que no se aplica la ecuación 4.15. De modo que la forma de la matriz de constantes de fuerza correspondiente será

$$\Phi_4 = - \begin{pmatrix} \alpha_4 & \gamma_4 & 0 \\ \tau_4 & \beta_4 & 0 \\ 0 & 0 & \delta_4 \end{pmatrix} \quad (4.17)$$

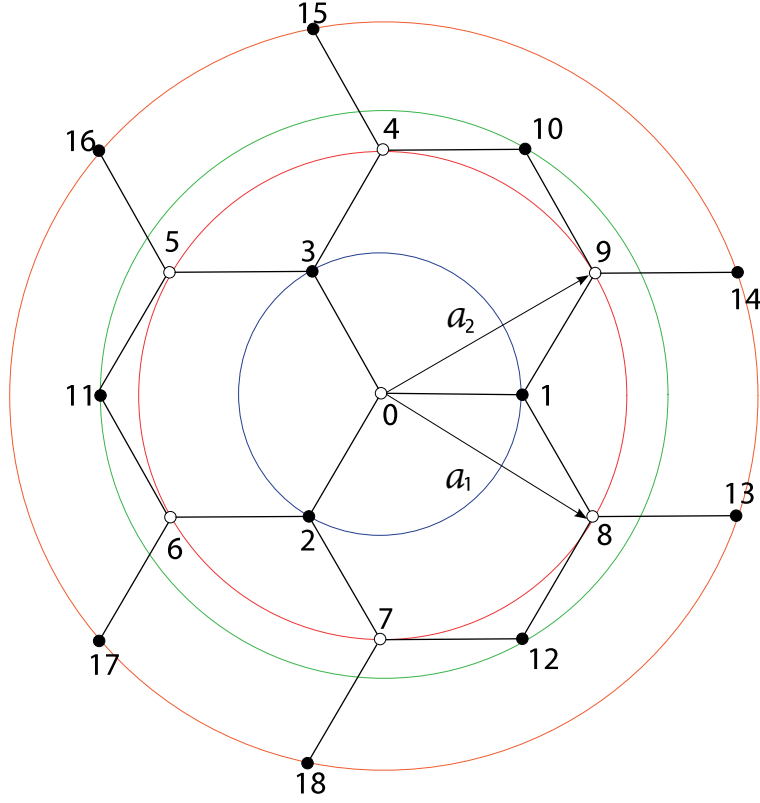


Figura 4.1 Vecinos hasta orden cuarto en grafeno.

4.2 Cálculo de Φ_{ij}

En general, dado un potencial E_b , la matriz de constantes de fuerza en los enlaces puede ser calculada como

$$\Psi_{ij} \begin{pmatrix} l & -l' \\ ab & cd \end{pmatrix} = \frac{\partial^2 E_b}{\partial d\mathbf{x}(l,ab)_i \partial d\mathbf{x}(l',cd)_j} \quad (4.18)$$

siendo $d\mathbf{x}(l,ab)_i$ la componente i del vector correspondiente al enlace atómico ab con etiqueta de red l

$$d\mathbf{x}(l-l',ab) = \mathbf{x}(l,b) - \mathbf{x}(l',a) \quad (4.19)$$

definido desde el átomo a hasta el átomo b .

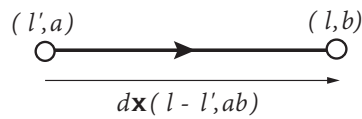


Figura 4.2 Vector $d\mathbf{x}(l-l',ab)$.

En el apéndice pueden encontrarse las derivadas con las que se construye la matriz Ψ_{ij} , que se calcula aplicando superposición, es decir, sumando las distintas contribuciones que deben considerarse de cada derivada. Se van a tener en cuenta hasta vecinos cuartos, trabajando sobre la red que se muestra en la figura 4.1, en la que se calcula y deriva la energía de todos los átomos con respecto al de referencia, el átomo cero.

El término de corto alcance V^{sr} calcula la energía únicamente hasta primeros vecinos, pero la energía entre éstos depende también de la posición de los segundos vecinos, por lo que las contribuciones del término de corto alcance han de tener en cuenta hasta segundos vecinos. Para ello será necesario el cálculo de las derivadas para cada uno de los tres casos posibles que pueden darse en el complejo simplicial de la red cristalina sobre el que se trabaja (figura 4.3). Cada caso j -ésimo se compone de elegir como vector \mathbf{r}_i cada uno de los enlaces $e_1(0, j)$, siendo $j = 1, 2, 3$. Cada término resultante es la derivada de un escalar con respecto a un vector dos veces, por lo que el resultado es un tensor de segundo orden. Así mismo, cada derivada con respecto a cada par de enlaces contribuye a la matriz Ψ de manera que la derivada de un enlace tipo 1 y otro enlace tipo 1 vaya en la posición (11), la derivada con respecto a un enlace-1 y un enlace-2 irá en la posición (12), etcétera, por lo que lógicamente la matriz Ψ será de 9×9 . Este ordenamiento se resume en la tabla 4.1, donde los vectores a los que hace referencia quedan reflejados en la figura 4.3.

Tabla 4.1 Contribuciones de los tres casos evaluables del potencial de corto alcance V^{sr} a la matriz Ψ .

	i	k_1	k_2	l_1	l_2
(i)	i	$\Psi \begin{pmatrix} 0 \\ 11 \end{pmatrix}$	$\Psi \begin{pmatrix} \varepsilon_1 \\ 13 \end{pmatrix}$	$\Psi \begin{pmatrix} \varepsilon_2 \\ 12 \end{pmatrix}$	$\Psi \begin{pmatrix} 0 \\ 13 \end{pmatrix}$
	k_1	$\Psi \begin{pmatrix} -\varepsilon_1 \\ 31 \end{pmatrix}$	$\Psi \begin{pmatrix} 0 \\ 33 \end{pmatrix}$	$\Psi \begin{pmatrix} \varepsilon_2 - \varepsilon_1 \\ 32 \end{pmatrix}$	$\Psi \begin{pmatrix} -\varepsilon_1 \\ 33 \end{pmatrix}$
	k_2	$\Psi \begin{pmatrix} -\varepsilon_2 \\ 21 \end{pmatrix}$	$\Psi \begin{pmatrix} \varepsilon_1 - \varepsilon_2 \\ 23 \end{pmatrix}$	$\Psi \begin{pmatrix} 0 \\ 22 \end{pmatrix}$	$\Psi \begin{pmatrix} -\varepsilon_2 \\ 23 \end{pmatrix}$
	l_1	$\Psi \begin{pmatrix} 0 \\ 21 \end{pmatrix}$	$\Psi \begin{pmatrix} \varepsilon_1 \\ 23 \end{pmatrix}$	$\Psi \begin{pmatrix} \varepsilon_2 \\ 22 \end{pmatrix}$	$\Psi \begin{pmatrix} 0 \\ 23 \end{pmatrix}$
	l_2	$\Psi \begin{pmatrix} 0 \\ 31 \end{pmatrix}$	$\Psi \begin{pmatrix} \varepsilon_1 \\ 33 \end{pmatrix}$	$\Psi \begin{pmatrix} \varepsilon_2 \\ 32 \end{pmatrix}$	$\Psi \begin{pmatrix} 0 \\ 33 \end{pmatrix}$
(ii)	i	$\Psi \begin{pmatrix} 0 \\ 22 \end{pmatrix}$	$\Psi \begin{pmatrix} -\varepsilon_2 \\ 21 \end{pmatrix}$	$\Psi \begin{pmatrix} -\varepsilon_3 \\ 23 \end{pmatrix}$	$\Psi \begin{pmatrix} 0 \\ 23 \end{pmatrix}$
	k_1	$\Psi \begin{pmatrix} \varepsilon_2 \\ 12 \end{pmatrix}$	$\Psi \begin{pmatrix} 0 \\ 11 \end{pmatrix}$	$\Psi \begin{pmatrix} \varepsilon_2 - \varepsilon_3 \\ 13 \end{pmatrix}$	$\Psi \begin{pmatrix} \varepsilon_2 \\ 11 \end{pmatrix}$
	k_2	$\Psi \begin{pmatrix} \varepsilon_3 \\ 32 \end{pmatrix}$	$\Psi \begin{pmatrix} \varepsilon_3 - \varepsilon_2 \\ 31 \end{pmatrix}$	$\Psi \begin{pmatrix} 0 \\ 33 \end{pmatrix}$	$\Psi \begin{pmatrix} \varepsilon_3 \\ 33 \end{pmatrix}$
	l_1	$\Psi \begin{pmatrix} 0 \\ 32 \end{pmatrix}$	$\Psi \begin{pmatrix} -\varepsilon_2 \\ 31 \end{pmatrix}$	$\Psi \begin{pmatrix} -\varepsilon_3 \\ 33 \end{pmatrix}$	$\Psi \begin{pmatrix} 0 \\ 31 \end{pmatrix}$
	l_2	$\Psi \begin{pmatrix} 0 \\ 12 \end{pmatrix}$	$\Psi \begin{pmatrix} -\varepsilon_2 \\ 11 \end{pmatrix}$	$\Psi \begin{pmatrix} -\varepsilon_3 \\ 13 \end{pmatrix}$	$\Psi \begin{pmatrix} 0 \\ 11 \end{pmatrix}$
(iii)	i	$\Psi \begin{pmatrix} 0 \\ 33 \end{pmatrix}$	$\Psi \begin{pmatrix} \varepsilon_3 \\ 32 \end{pmatrix}$	$\Psi \begin{pmatrix} -\varepsilon_1 \\ 31 \end{pmatrix}$	$\Psi \begin{pmatrix} 0 \\ 31 \end{pmatrix}$
	k_1	$\Psi \begin{pmatrix} -\varepsilon_3 \\ 23 \end{pmatrix}$	$\Psi \begin{pmatrix} 0 \\ 22 \end{pmatrix}$	$\Psi \begin{pmatrix} -\varepsilon_1 - \varepsilon_3 \\ 21 \end{pmatrix}$	$\Psi \begin{pmatrix} -\varepsilon_3 \\ 21 \end{pmatrix}$
	k_2	$\Psi \begin{pmatrix} \varepsilon_1 \\ 13 \end{pmatrix}$	$\Psi \begin{pmatrix} \varepsilon_1 + \varepsilon_3 \\ 12 \end{pmatrix}$	$\Psi \begin{pmatrix} 0 \\ 11 \end{pmatrix}$	$\Psi \begin{pmatrix} \varepsilon_1 \\ 11 \end{pmatrix}$
	l_1	$\Psi \begin{pmatrix} 0 \\ 13 \end{pmatrix}$	$\Psi \begin{pmatrix} \varepsilon_3 \\ 12 \end{pmatrix}$	$\Psi \begin{pmatrix} -\varepsilon_1 \\ 11 \end{pmatrix}$	$\Psi \begin{pmatrix} 0 \\ 12 \end{pmatrix}$
	l_2	$\Psi \begin{pmatrix} 0 \\ 23 \end{pmatrix}$	$\Psi \begin{pmatrix} \varepsilon_3 \\ 22 \end{pmatrix}$	$\Psi \begin{pmatrix} -\varepsilon_1 \\ 21 \end{pmatrix}$	$\Psi \begin{pmatrix} 0 \\ 21 \end{pmatrix}$

En cuanto al potencial de largo alcance, V^{lr} , la función escalón que lo multiplica en la expresión general de la energía E_b del potencial (ecuación 3.2) lleva a que se deban considerar segundos, terceros y cuartos vecinos (átomos contenidos en los círculos rojo, verde y naranja respectivamente en la figura 4.1). Al depender V^{lr} únicamente de la distancia entre dos átomos, se expresa esta distancia en función de los enlaces existentes entre el átomo de referencia y cada vecino para el que se evalúa, derivando cada interacción de larga distancia con respecto a todos los enlaces correspondientes. Al igual que para el término V^{sr} , cada contribución se suma a la matriz Ψ aplicando que cada derivada con respecto a un enlace tipo 1 y otro enlace tipo 1 vaya en la posición (11), la derivada con respecto a un enlace-1 y un enlace-2 irá en la posición (12), etcétera.

Por otro lado, cabe mencionar que en la práctica se ha calculado directamente la matriz $\hat{\Psi}_{ij}$, ya que aplicando la definición 2.9 de la transformada de Fourier discreta

$$\hat{\Psi}_{ij} \begin{pmatrix} \boldsymbol{\theta} \\ \alpha\beta \end{pmatrix} = \sum_{\mathbf{l} \in \mathbb{Z}^2} \Psi_{ij} \begin{pmatrix} \mathbf{l} \\ \alpha\beta \end{pmatrix} e^{-i\mathbf{l} \cdot \boldsymbol{\theta}} \quad (4.20)$$

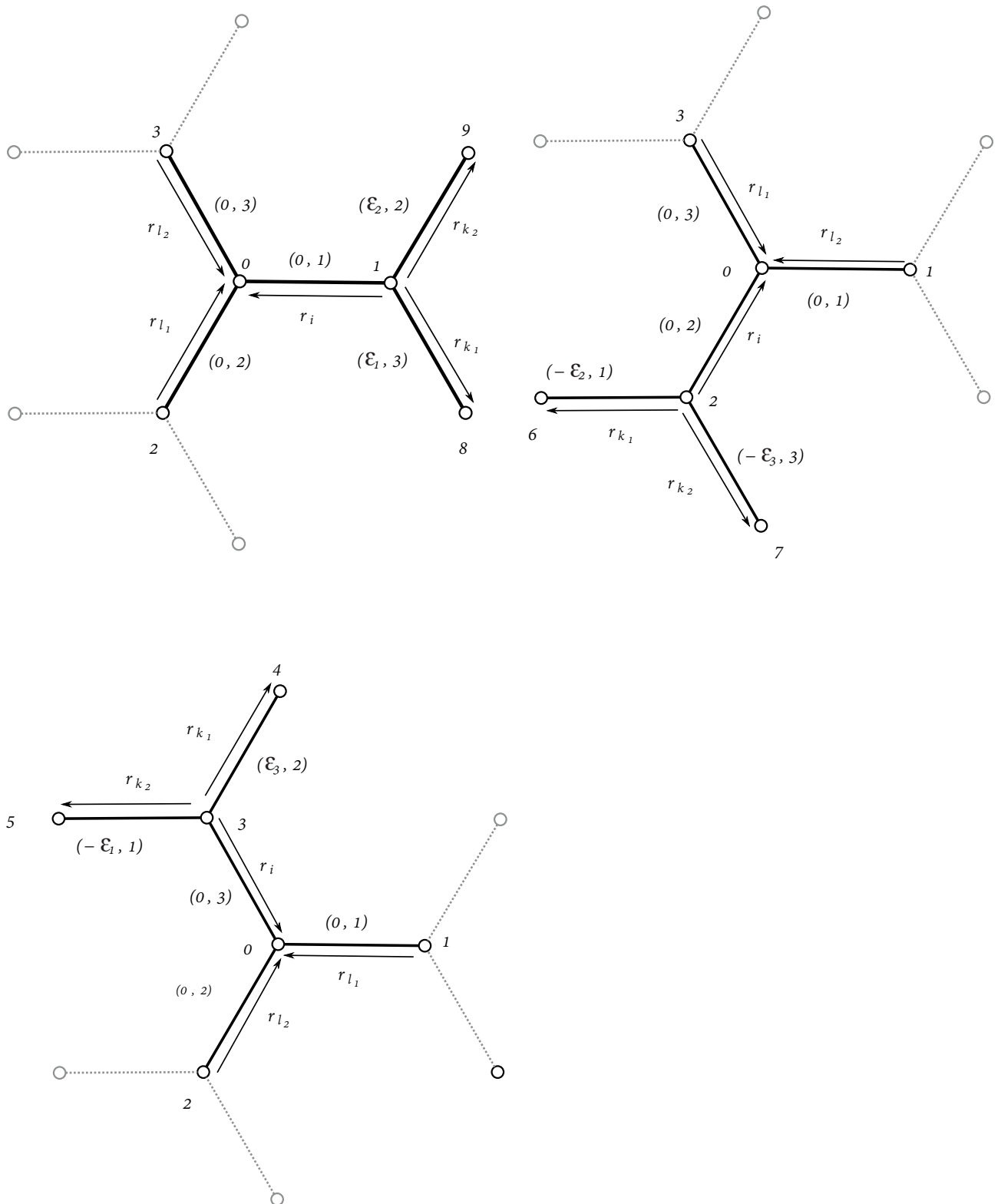


Figura 4.3 Casos que contribuyen al término de corto alcance V^{sr} .

De la misma se obtiene, mediante la aplicación de la ecuación 2.20, la matriz $\hat{\Phi}_{ij}$. Por tener dos tipos de átomos, es $\hat{\Phi}_{ij}$ una matriz de 3×3 de 2×2 , o sea, de 6×6 . En este punto, tan solo resta aplicar la antitransformada discreta de Fourier (ecuación 2.10) para obtener las matrices de constantes de fuerza interatómicas convencionales

$$\Phi_{ij} \begin{pmatrix} l-m \\ \alpha\beta \end{pmatrix} = \frac{1}{(2\pi)^2} \int_{-\pi}^{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \hat{\Phi}_{ij} \begin{pmatrix} \theta \\ \alpha\beta \end{pmatrix} e^{-i\theta \cdot (l-m)} d\theta_1 d\theta_2 \quad (4.21)$$

4.3 Validación del modelo

La primera manera de verificar los cálculos realizados es la comprobación de que las matrices de constantes de fuerza para cada tipo de vecino cumplen con la forma impuesta por la geometría del cristal, que se refleja en las expresiones 4.12, 4.16 y 4.17. Se comprueba que, en efecto, cumplen con la forma a la que están condicionadas. Los valores de los parámetros α_i , β_i , γ_i , δ_i y τ_i se presentan en la tabla 4.2 junto con los obtenidos por Wirtz y Rubio [23], Tewary y Yang [24] y Ariza *et al.* [25].

Tabla 4.2 Parámetros de los modelos de constantes de fuerza obtenidos por Wirtz *et al.*, Tewary *et al.*, Ariza *et al.* y en este trabajo.

	Wirtz <i>et al.</i> (2004)	Tewary <i>et al.</i> (2009)	Ariza <i>et al.</i> (2011)	Presente trabajo
α_1	399.0	409.7	527.7	423.6
β_1	135.7	145.0	68.1	144.3
δ_1	292.8	98.9	118.3	75.7
α_2	-79.6	-40.8	5.8	-6.5
β_2	67.8	74.2	32.7	29.9
γ_2	39.2	-9.1	26.7	-23.7
δ_2	0.9	-8.2	-16.9	-8.8
α_3	0.0	-33.2	0.0	4.0
β_3	0.0	50.1	0.0	-0.8
δ_3	-34.3	5.8	3.7	-0.8
α_4	0.0	10.5	0.0	0.3
β_4	0.0	5.0	0.0	0.0
γ_4	0.0	2.2	0.0	0.1
τ_4	0.0	-2.2	0.0	0.1
δ_4	17.1	-5.2	-1.8	0.0

Como se puede apreciar en la tabla 4.2, hay una notable diferencia entre las constantes de fuerza que cada modelo aporta. Esto es debido a que unas constantes compensan otras, por lo que el compararlas entre sí no es una comprobación realmente fiable. Una manera más fidedigna de probar la validez del modelo, que además es esencial en este tipo de estudios, es la generación de las curvas de dispersión de fonones.

4.3.1 Curvas de dispersión de fonones

Los fonones son cuasipartículas ampliamente usadas en la física de la materia condensada y en la acústica de sólidos, y es que están muy relacionados con varias propiedades físicas de una red cristalina, sobre todo con las propiedades térmicas como la conductividad o el calor específico. Además, con dichas partículas se cuantifica la energía asociada a las ondas elásticas que, como osciladores armónicos, se desplazan a través de una red cristalina. Debido a lo cual, las curvas de dispersión de fonones representan los modos de vibración

de partículas que interactúan, pudiéndose entender como el equivalente a los modos de vibración de las estructuras macroscópicas.

Para la obtención de las curvas es necesario aplicar conceptos básicos de dinámica de redes cristalinas [26], el primero de los cuales es la zona de Brillouin. La zona de Brillouin es un espacio recíproco que se caracteriza porque la propagación de una onda en un medio periódico puede ser completamente descrita por su comportamiento en la primera zona de Brillouin, que es una celda primitiva en este espacio recíproco. Para obtener esta zona se calculan los vectores de la celda en el espacio recíproco a , a través de los vectores ε_1 y ε_2 con

$$\varepsilon_i a_j = 2\pi\delta_{ij} \quad (4.22)$$

usando coordenadas cartesianas, en las que $\varepsilon_1 = \left(\frac{3}{2}d, -\frac{\sqrt{3}}{2}d\right)$ y $\varepsilon_2 = \left(\frac{3}{2}d, \frac{\sqrt{3}}{2}d\right)$, donde d es la distancia interatómica. Una celda muy similar a la de Brillouin es la celda de Wigner-Seitz, más intuitiva y fácil de obtener, pues cada arista es una perpendicular a un átomo de la celda hexagonal real, por lo que se usa a veces en lugar de la de Brillouin, que es ligeramente mayor, como se puede ver en la figura 4.4 (en azul).

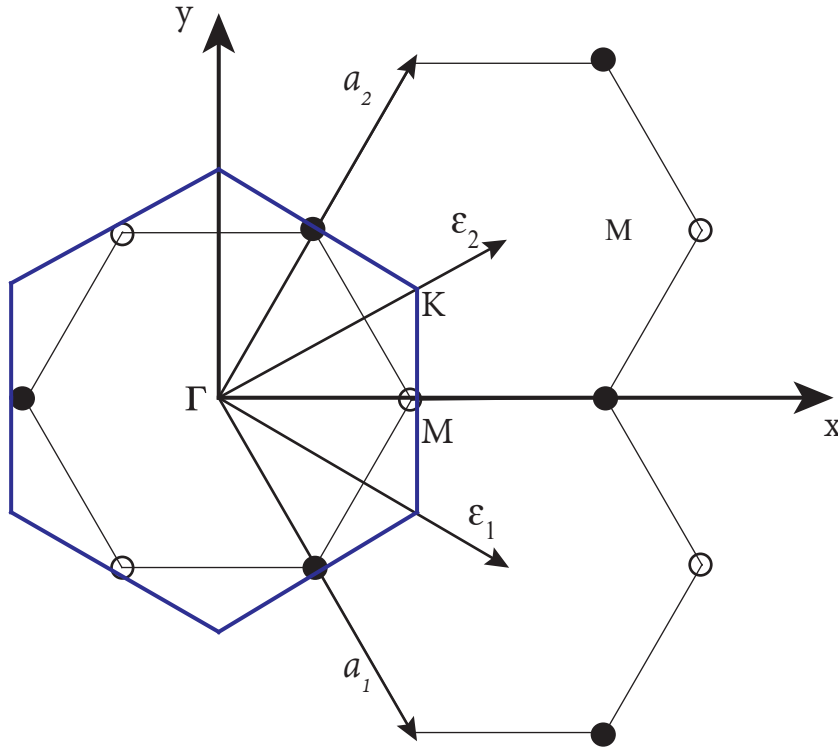


Figura 4.4 Primera zona de Brillouin sobre tres celdas hexagonales de grafeno.

Sobre la primera zona de Brillouin destacan los puntos M, K y Γ , que marcan las direcciones de alta simetría de la red y señalan los máximos, mínimos o alguna característica especial de la red en la relación de dispersión de fonones $\omega(\mathbf{k})$, para cuyo cálculo se debe comenzar planteando las ecuaciones dinámicas que rigen el movimiento de un átomo. Sin más que aplicar la primera ley de Newton empleando el significado físico de Φ_{ij}

$$m_\alpha \ddot{\mathbf{u}}_i \left(\begin{smallmatrix} l \\ \alpha \end{smallmatrix} \right) + \sum_{m,\beta} \sum_j \Phi_{ij} \left(\begin{smallmatrix} l-m \\ \alpha \beta \end{smallmatrix} \right) \mathbf{u}_j \left(\begin{smallmatrix} m \\ \beta \end{smallmatrix} \right) = 0 \quad (4.23)$$

Cambiando a la variable reducida $\mathbf{w}_i \left(\begin{smallmatrix} l \\ \alpha \end{smallmatrix} \right) = \sqrt{m_\alpha} \mathbf{u}_i$ se obtiene

$$\mathbf{w}_i \left(\begin{smallmatrix} l \\ \alpha \end{smallmatrix} \right) + \sum_{m,\beta} \sum_j \mathcal{D}_{ij} \left(\begin{smallmatrix} l-m \\ \alpha \beta \end{smallmatrix} \right) \mathbf{w}_j \left(\begin{smallmatrix} m \\ \beta \end{smallmatrix} \right) = 0 \quad (4.24)$$

donde D_{ij} se define como

$$D_{ij} = \frac{1}{\sqrt{m_\alpha m_\beta}} \Phi_{ij} \quad (4.25)$$

Lógicamente, la solución a la ecuación 4.24 es de tipo exponencial compleja, característica de un oscilador armónico

$$w_i \begin{pmatrix} l \\ \alpha \end{pmatrix} = W_i \begin{pmatrix} l \\ \alpha \end{pmatrix} e^{i\omega t} e^{k \cdot r \begin{pmatrix} l \\ \alpha \end{pmatrix}} \quad (4.26)$$

donde $\mathbf{k} = (k_1, k_2, k_3)$ representa el vector de onda y ω denota la frecuencia.

Las curvas de dispersión presentan tres ramas ópticas y tres ramas de sonido, ya que cada tipo tiene los modos longitudinal, transversal y fuera del plano. La frecuencia de cada uno de estos seis modos se obtiene calculando los autovalores de la matriz dinámica $D(\mathbf{k})$ definida como

$$D(\mathbf{k}) = \begin{pmatrix} D_{AA}(\mathbf{k}) & D_{AB}(\mathbf{k}) \\ D_{AB}(\mathbf{k}) & D_{AA}(\mathbf{k}) \end{pmatrix} \quad (4.27)$$

obteniéndose así una frecuencia $\omega(\mathbf{k})$ para cada valor de \mathbf{k} para cada uno de los seis modos. La matriz dinámica está formada por la contribución de las matrices de constantes de fuerza con el átomo de referencia de todos los átomos considerados, distinguiendo los átomos de tipo 1 y 2. Llamando E_0^1 y E_0^2 al conjunto de átomos considerados de tipo 1 y 2 respectivamente

$$D_{AA}(\mathbf{k}) = \sum_{\xi \in E_0^1} \Phi_\xi e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_\xi} \quad (4.28)$$

$$D_{AB}(\mathbf{k}) = \sum_{\eta \in E_0^1} \Phi_\eta e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_\eta} \quad (4.29)$$

Las curvas de dispersión se obtienen como la variación de la frecuencia entre los puntos de alta simetría del cristal, por lo que se sustituye \mathbf{k} desde un punto a otro: $\mathbf{k}_\Gamma = (0,0)$ es el centro de la zona de Brillouin, $\mathbf{k}_K = (0, 4\pi/3d)$ es el punto central de una arista y $\mathbf{k}_M = (2\pi/3d, 0)$ es el vértice formado por la intersección de dos aristas (ver figura 4.4).

En la figura 4.5 puede comprobarse que el modelo de constantes de fuerza obtenido en el presente trabajo reproduce aproximadamente en su conjunto la estructura de los datos de dispersión de fonones experimentales. Por otro lado, la comparación con las curvas de dispersión obtenidas del modelo de constantes a partir del potencial AIREBO muestra una diferencia moderada que se acentúa en los tramos entre los puntos M y K. Las discrepancias en estos tramos son habituales en las curvas de dispersión de fonones que se encuentran en la literatura específica, y además no hay datos experimentales suficientes en esta zona intermedia como para hacer una valoración más exhaustiva.

En la figura 4.6 puede verse que el resultado de retener en el modelo únicamente hasta vecinos segundos es prácticamente el mismo, siendo mínimas las diferencias con el modelo completo para todas las curvas y longitudes de onda, lo que confirma la estabilidad del modelo, así como el poco efecto que tiene en la dinámica de la red cristalina considerar hasta vecinos segundos (el mínimo imprescindible en una teoría para modelar el grafeno) o hasta vecinos cuartos.

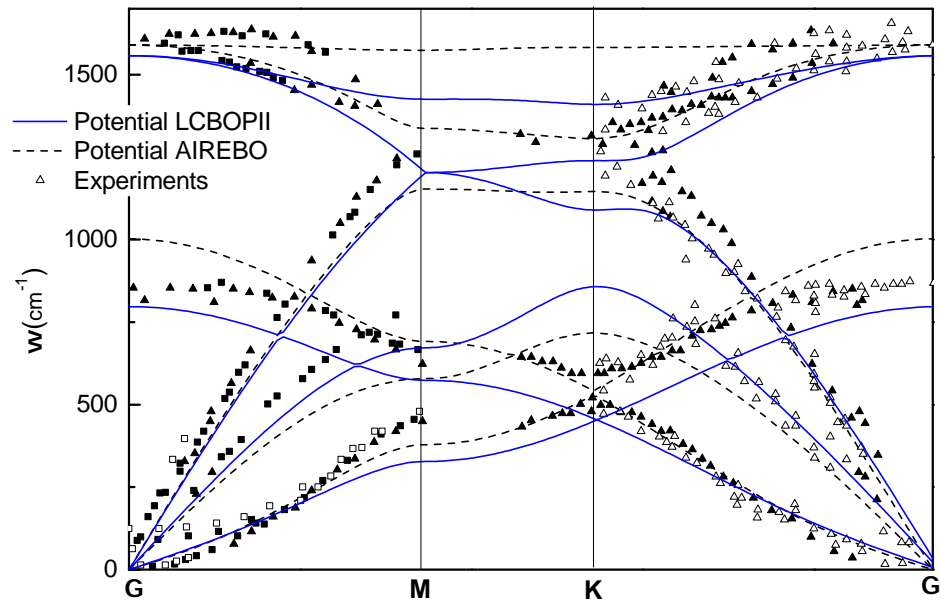


Figura 4.5 Comparación entre los valores puntuales de dispersión de fonones experimentales obtenidos por Siebentritt *et al.* [27] (triángulos vacíos), Oshima *et al.* [28] (cuadrados vacíos) y Yanagisawa *et al.* [29] (triángulos llenos); las curvas de dispersión de fonones calculadas a partir del potencial AIREBO [25] y las calculadas en el presente trabajo.

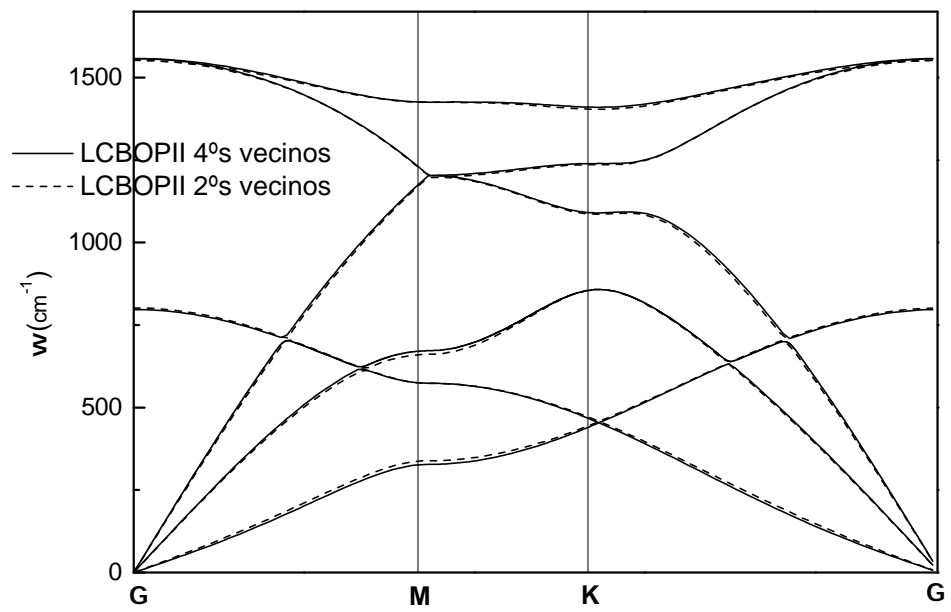


Figura 4.6 Comparación de curvas de dispersión de fonones a partir del modelo de constantes de fuerza con el potencial LCBOP II hasta vecinos segundos y cuartos.

5 Defectos en grafeno: dislocaciones

Como se ha expuesto en la introducción, las magníficas propiedades mecánicas y eléctricas del grafeno dependen en gran medida de los defectos existentes en la red. Los defectos se pueden clasificar de forma general en dos tipos: intrínsecos y extrínsecos.

Cuando la red se ve alterada por la presencia de átomos foráneos, distintos al de carbono, se dice que el defecto es extrínseco. El ejemplo más característico de uso intencional de este tipo de defectos es el dopaje, en el que se inserta una impureza en un material puro para mejorar sus propiedades, como sucede con el grafeno dopado con nitrógeno, que permite la apertura de una pequeña *band gap* para su uso en componentes electrónicos, y aumenta la capacitancia para su posible aplicación en baterías y condensadores [30].

Por el contrario, un defecto es conocido como intrínseco cuando la perturbación en la red es debida a defectos topológicos, entre los que a su vez se distinguen defectos puntuales o de dimensión cero (vacantes, dislocaciones), defectos lineales o de dimensión uno (bordes de grano, fallas de apilamiento) y defectos planares o de dimensión dos (poros, inclusiones).

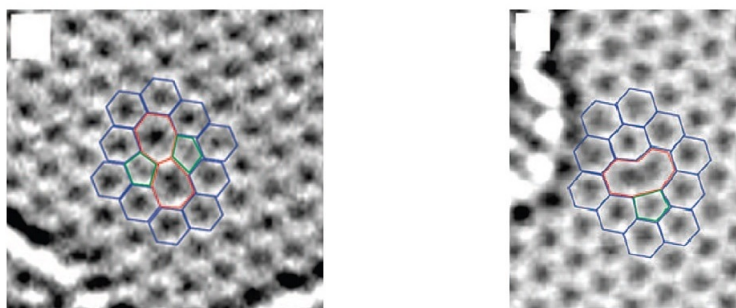


Figura 5.1 Imagen de un defecto Stone-Wales (izquierda) y de una vacante (derecha) vistos con un microscopio de efecto túnel [31].

El defecto Stone-Wales, también conocido como 5-7-7-5, fue descubierto por Stone y Wales durante un experimento en la molécula C-60; posteriormente ha sido experimentalmente observado de forma estable en el grafeno en múltiples ocasiones [31] (figura 5.1). Este defecto aparece cuando un enlace σ entre átomos de carbono rota 90° y, como consecuencia, cuatro hexágonos se transforman en dos pentágonos y dos heptágonos. Como se muestra a continuación, la presencia de dislocaciones en la red está asociada a la existencia de defectos tipo 5-7-7-5.

En este capítulo se aplica la teoría discreta de dislocaciones de Ariza y Ortiz [2] para el caso del grafeno. Para ello se hará uso del concepto de autodeformaciones propuesto por Mura en 1987 [32], en el que la autodeformación $\beta^s(e_1)$ se entiende como el campo de desplazamientos de la red cuando es activado un sistema de deslizamiento s , definido por el vector de Burgers b^s y el vector normal al plano de deslizamiento, aunque este último no necesita ser considerado en el grafeno por ser un material 2D. Así, la autodeformación

(forma-1) de un sistema de deslizamiento s puede escribirse como

$$\beta^s(e_1) = \xi^s(e_1) \mathbf{b}^s \quad (5.1)$$

donde $\xi^s \in \mathbb{Z}$ es el campo de deslizamiento discreto del sistema de deslizamiento s . En general, para N sistemas de deslizamiento

$$\beta^s(e_1) = \sum_{s=1}^N \xi^s(e_1) \mathbf{b}^s \quad (5.2)$$

En el grafeno son $N = 3$ los sistemas de deslizamiento considerados, que se muestran en la figura 5.2: el de un enlace en la dirección perpendicular a sí mismo y las dos direcciones que forman 60° con la normal.

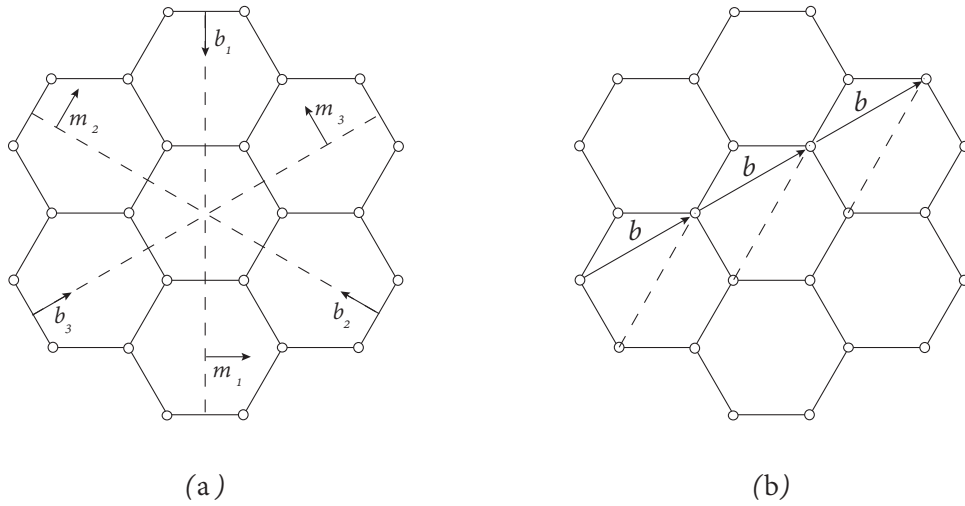


Figura 5.2 (a) Vectores de Burgers y normales que definen los sistemas de deslizamiento en grafeno y (b) deformación a cortante considerada en este trabajo.

En este punto es posible disponer de la energía de un cristal con dislocaciones, sin más que excluir en la expresión 2.14 las autodeformaciones correspondientes a deslizamientos en el cristal

$$E(\mathbf{u}, \beta) = \frac{1}{2} \langle \mathbf{B}(\mathbf{du} - \beta), (\mathbf{du} \beta) \rangle \quad (5.3)$$

teniendo en cuenta que las dislocaciones son el resultado de la aplicación de un campo de autodeformaciones exactas y que, como afirma Mura en su trabajo, éstas no cuestan energía.

Para la evaluación práctica de la energía del defecto en una red, en la que se van a considerar condiciones periódicas de contorno, se recurre de nuevo a la transformada de Fourier, que facilita el cálculo y permite evaluar tanto la energía como los desplazamientos de forma exacta. En el espacio de Fourier, el equivalente a la ecuación 5.3 es

$$E(\hat{\beta}) = \frac{1}{2} \langle \hat{\Upsilon}(\theta) \hat{\beta}(\theta), \hat{\beta}^*(\theta) \rangle \quad (5.4)$$

donde $\hat{\Upsilon}(\theta)$ solo depende de las matrices de constantes de fuerza y de la estructura diferencial de la red

$$\hat{\Upsilon}(\theta) = \hat{\Psi}(\theta) - \hat{\Psi}(\theta) \hat{\mathcal{Q}}_1^*(\theta) \hat{\Phi}^{-1}(\theta) \hat{\mathcal{Q}}_1^T \hat{\Psi}(\theta) \quad (5.5)$$

Por otro lado, en el problema de equilibrio clásico, que con la matriz de constantes de fuerza en los átomos \mathbf{A} se escribe como $\mathbf{f} = \mathbf{A}\mathbf{u}$, se puede incluir el campo de dislocaciones como

$$\mathbf{A}\mathbf{u} = \mathbf{f} + \delta \mathbf{B} \beta \quad (5.6)$$

donde el efecto de las autodeformaciones introduce el término adicional $\delta B\beta$, que puede ser visto como una distribución de autofuerzas. Despejando el desplazamiento

$$\mathbf{u} = \mathbf{A}^{-1} (\mathbf{f} + \delta B\beta) \quad (5.7)$$

que en términos del espacio de Fourier

$$\hat{\mathbf{u}}(\boldsymbol{\theta}) = \hat{\Phi}^{-1}(\boldsymbol{\theta}) \left(\hat{\mathbf{f}}(\boldsymbol{\theta}) + \mathcal{Q}_1^T(\boldsymbol{\theta}) \hat{\Psi}(\boldsymbol{\theta}) \hat{\beta}(\boldsymbol{\theta}) \right) \quad (5.8)$$

En nuestro caso no se consideran fuerzas externas, por lo que $\hat{\mathbf{f}}(\boldsymbol{\theta}) = \mathbf{0}$. Una vez que se obtienen los desplazamientos en el espacio de Fourier, basta con realizar la antitransformada para obtener los desplazamientos en el espacio real.

5.1 Dipolos de dislocación

En este apartado se muestra la capacidad de este modelo de constantes de fuerza para predecir las estructuras de los núcleos de defectos para una distribución periódica de dipolos de dislocación. La distribución de autodeformaciones $\beta^s(e_1)$ que define un dipolo consiste en un vector de Burgers aplicado sobre una serie de enlaces en zig-zag, como se muestra en la figura 5.3 para el dipolo más corto posible que, como puede verse, actúa sobre tres enlaces.

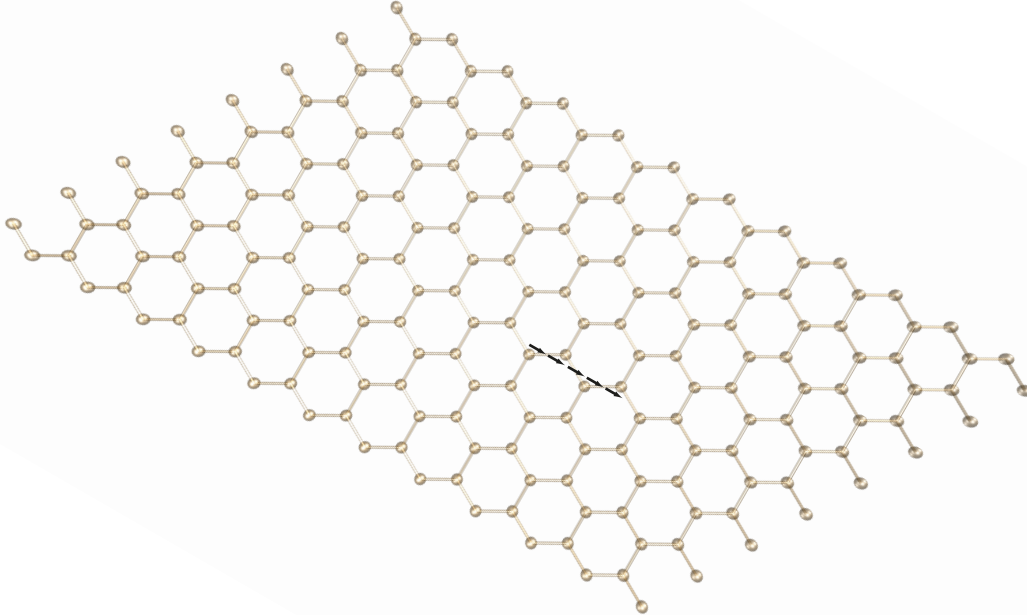


Figura 5.3 Distribución de autodeformaciones $\beta^s(e_1)$ que define un dipolo de longitud mínima.

El desplazamiento de los átomos tras la aplicación del deslizamiento que aparece en la figura 5.3 lleva a la formación del ya comentado defecto Stone-Wales (5-7-7-5), que se puede ver en la figura 5.4.

Llegado este punto, resulta de especial interés conocer cómo sería la estructura del defecto con un modelo no lineal. Como se explica al comienzo del capítulo 2, no es posible definir analíticamente una dislocación y ver cómo evoluciona mediante dinámica molecular, pero una vez que se tiene una aproximación lineal de la dislocación, se puede introducir dicha aproximación y ver cómo la red evoluciona hasta alcanzar un equilibrio dinámico completo. Este procedimiento se ha llevado a cabo mediante el software LAMMPS (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator), desarrollado en Sandia National Laboratories, y utilizando una versión previa del potencial linealizado en este trabajo (LCBOP) [21] que es la que incorpora dicho código.

Se han realizado dos tipos de cálculos con LAMMPS; en el primero se ha configurado una simulación clásica de Dinámica Molecular *NVT* (número de átomos, volumen y temperatura constante) con una temperatura $T = 0.001K$, para que la influencia de la energía cinética sea despreciable, y un paso de tiempo de $0.1fs$. Para el segundo cálculo se ha dispuesto que, en lugar de usar Dinámica Molecular como tal, se minimice

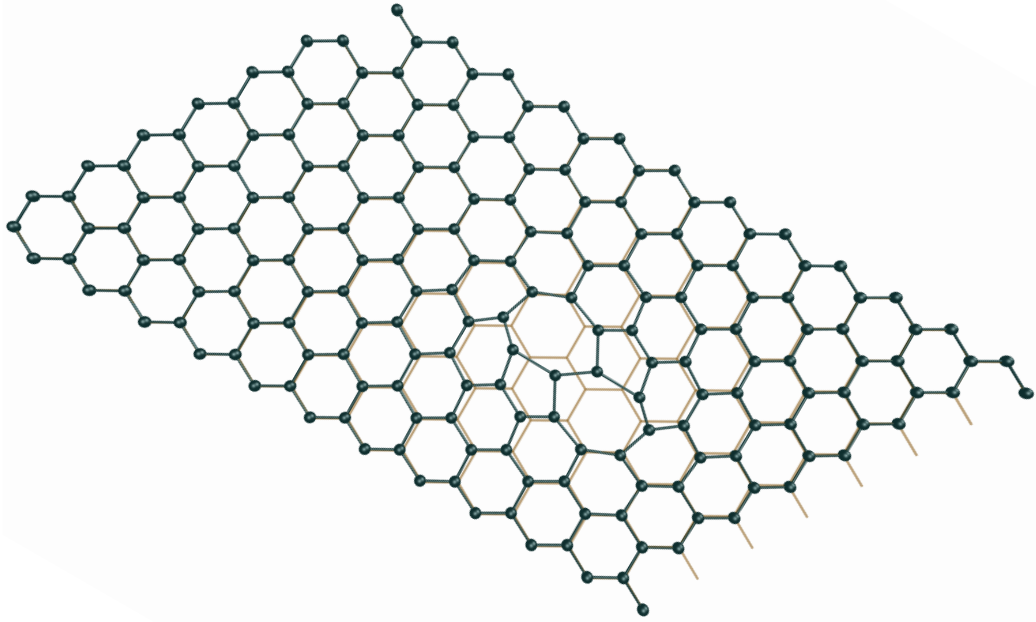


Figura 5.4 Deformada correspondiente al dipolo de menor longitud obtenida a partir del modelo de constantes de fuerza con el potencial LCBOPII, es decir, únicamente con la parte lineal del potencial, representada sobre la red sin defectos.

la energía del potencial respecto a los desplazamientos usando la versión de Polak–Ribière del método del gradiente conjugado. Ambos métodos arrojan exactamente la misma solución, que se muestra en la figura 5.5 comparada con la deformada obtenida con el modelo linealizado.

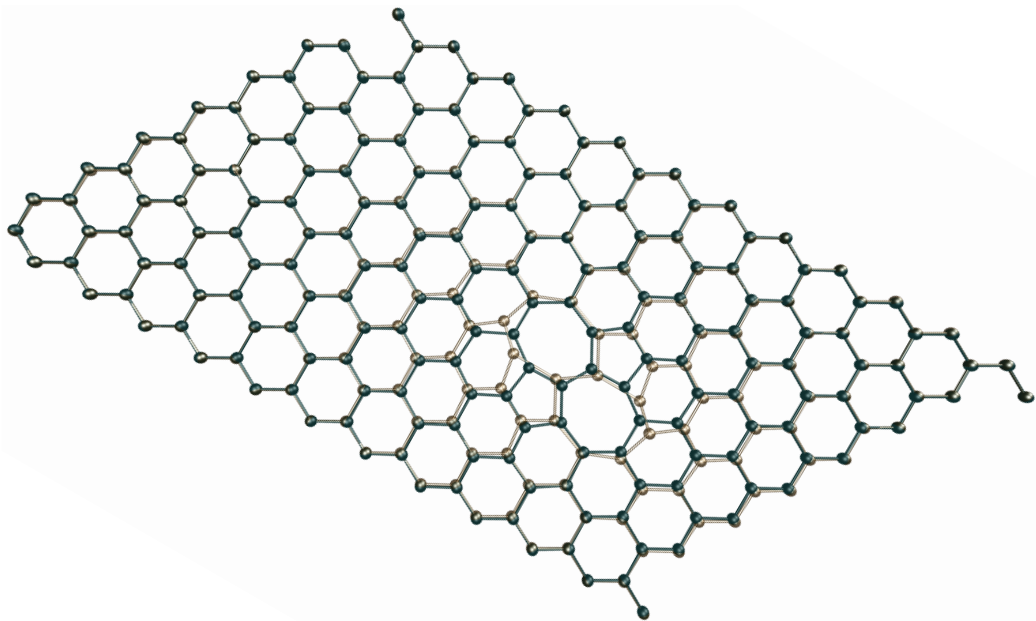


Figura 5.5 Posiciones atómicas alrededor de un dipolo, obtenidas a partir de la linealización del potencial LCBOPII (ocre) y relajadas mediante LAMMPS con el potencial LCBOP (verde marino).

En la figura 5.5 se puede ver cómo los desplazamientos máximos disminuyen en la relajación del defecto. Resulta de especial interés el movimiento que realiza el enlace que separa los pentágonos y heptágonos, que rota aproximadamente 50° desde su posición en la red perfecta a su posición en la predicción lineal, y que acaba rotando unos 90° cuando se completa la relajación de la dislocación. Este es un fenómeno comprobado experimentalmente [31] y ayuda por tanto a comprobar la validez de los resultados.

También resulta de interés conocer las posibles diferencias entre la estructura de dipolo que predice el modelo implementado en este trabajo y la configuración que se obtiene usando la misma teoría con otro potencial. Para ello se utiliza la deformada obtenida por Ariza *et al* [25] con la linealización del potencial AIREBO, que se muestra comparada con la obtenida en el presente trabajo en la figura 5.6. Como puede verse, la predicción realizada con ambos potenciales es prácticamente idéntica.

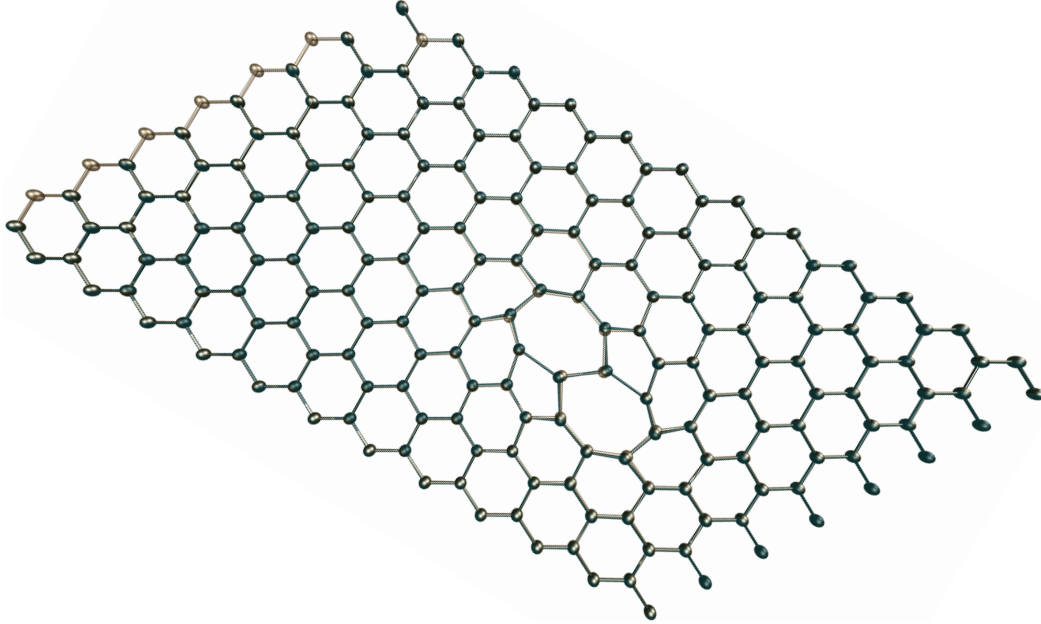


Figura 5.6 Posiciones atómicas alrededor de un dipolo, obtenidas a partir del modelo de constantes de fuerza con el potencial LCBOPII (ocre) y a partir del modelo de constantes de fuerza con el potencial AIREBO [25] (verde marino).

En cuanto a la energía del dipolo de mínima longitud, para una red de 192 átomos (como la de las figuras anteriores) se ha obtenido que es igual a 21.06 eV con el potencial LCBOPII y de 17.07 eV con el potencial AIREBO linealizado en [25], mientras que baja hasta 5.41 eV con la relajación del defecto mediante LAMMPS y el potencial LCBOP. A pesar de no existir una gran diferencia de desplazamiento entre la predicción lineal y la red relajada (figura 5.5), hay una notable diferencia de energía entre ambos estados.

También se ha estudiado cómo varía la energía producida por una dislocación simple cuando dicha dislocación crece. Como se está realizando un cálculo con condiciones de contorno periódicas ha sido necesario usar una red de 1024 átomos, con objeto de evitar una distorsión en los resultados, como la que puede verse en la figura 5.7.

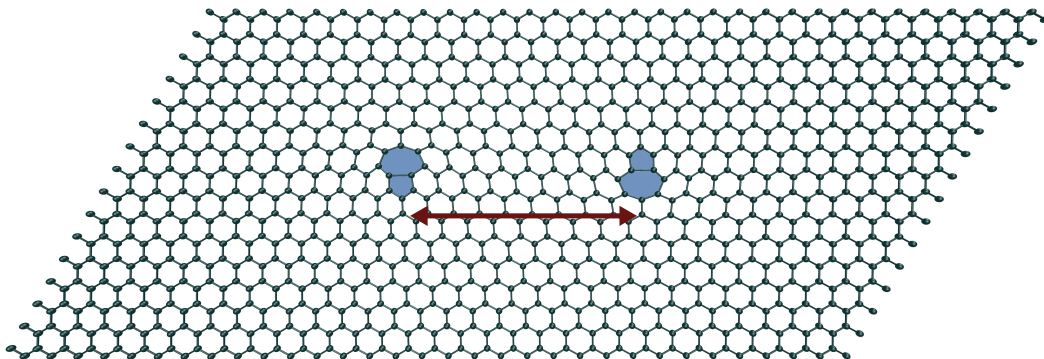


Figura 5.7 Red de 1024 átomos con la que se ha realizado una evaluación de la variación de la energía del defecto cuando una dislocación simple crece. La deformada se ha obtenido con la linealización del potencial LCBOPII.

La energía de la dislocación durante su crecimiento se ha calculado con el modelo realizado en este trabajo y con LAMMPS con el potencial LCBOP. Su representación gráfica se muestra en la figura 5.8, en la que se puede ver cómo por ambos métodos la energía aumenta de forma logarítmica al crecer la distancia entre los dipolos, aunque este comportamiento se percibe menos claramente en el cálculo con dinámica molecular, cuya energía cuando los dipolos están juntos es menor y crece hasta hacerse igual a la obtenida con la linealización del potencial LCBOPII cuando los 7-5 están separados aproximadamente 35 Å. Con el potencial LCBOPII, la energía se estabiliza en torno a unos 40 Å, mientras que con esa separación de polos la energía obtenida con dinámica molecular continúa creciendo de forma lineal.

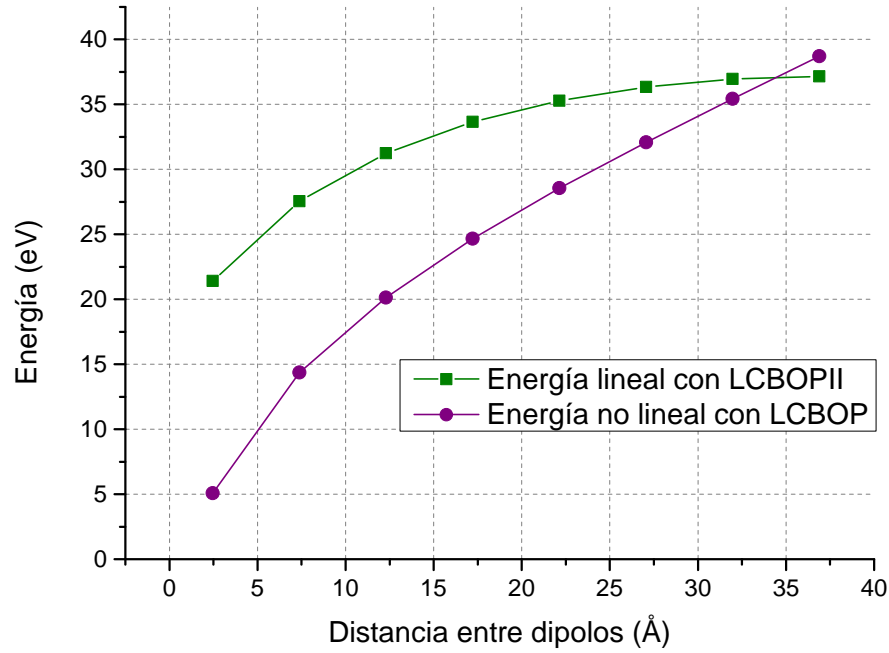


Figura 5.8 Variación de la energía de una dislocación con respecto a la distancia entre los polos de la misma. Se comparan la energía lineal obtenida con el modelo desarrollado en este trabajo (morado) y la energía no lineal resultante de la consideración completa del potencial que se realiza con LAMMPS.

5.2 Cuadruolos de dislocación

Los cuadruolos de dislocación se forman con la aplicación de un campo de autodeformaciones $\beta^s(e_1)$ consistente en dos vectores de Burgers opuestos definidos sobre dos cadenas de zigzag paralelas, como se muestra en la figura 5.9.

Antes de configurar los cálculos que mostrados en el apartado anterior y en este, fue necesario determinar cuánta distancia desde los extremos de los dipolos o cuadruolos introducidos hasta el borde de la red debe haber para no se produzcan distorsiones en los resultados tanto de energía como de desplazamientos. Simulaciones previas permitieron determinar que esta distancia es de aproximadamente 40 Å, lo que ha llevado a considerar una red para los cálculos con cuadruolos de 1920 átomos (figura 5.10).

Sobre la red que se muestra en la figura 5.10 se varían tanto la longitud de cada dislocación, d , como la distancia entre las dislocaciones, h . La variación de la energía, obtenida con el modelo realizado en este trabajo, con respecto a estos parámetros se muestra en la figura 5.11, donde puede verse en cada curva para cada h un comportamiento parecido al que muestra una dislocación simple (figura 5.8): la energía crece de forma logarítmica hasta alcanzar una asíntota en la energía máxima para cada h , viéndose este comportamiento acentuado para distancias entre dislocaciones menores.

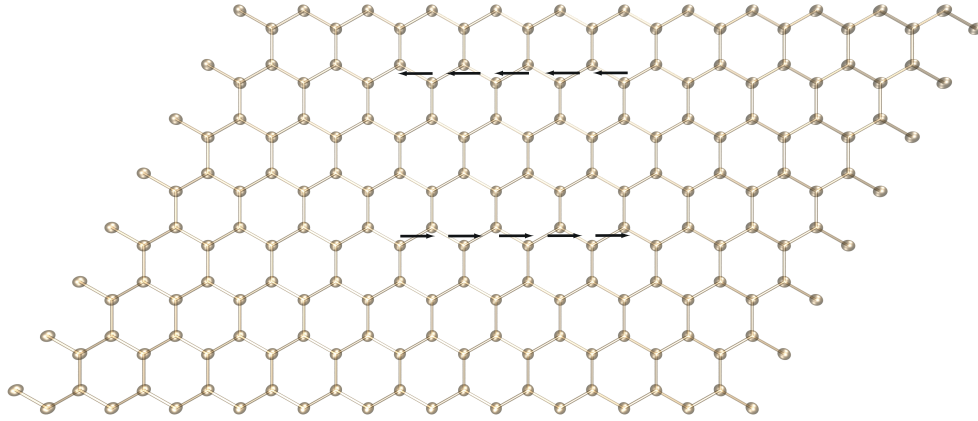


Figura 5.9 Distribución de autodeformaciones $\beta^s(e_1)$ que define un cuadрупolo.

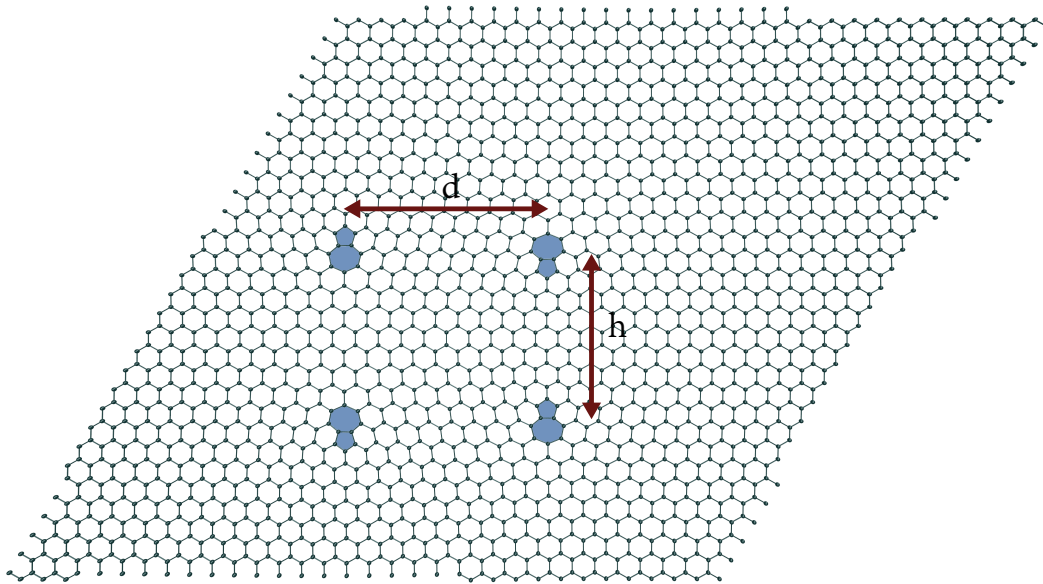


Figura 5.10 Red de 1920 átomos con la que se ha realizado una evaluación de la energía del defecto cuando un cuadрупolo compuesto de dislocaciones de la misma longitud crece en las direcciones d y h . La deformada se ha obtenido relajando mediante dinámica molecular con el potencial LCBOP las posiciones atómicas halladas a su vez con la teoría discreta y el potencial LCBOPII.

Al igual que como se ha hecho para los dipolos, tras obtener las posiciones con el modelo desarrollado en el presente trabajo se introducen en LAMMPS para obtener la deformada y la energía del defecto en la red relajada, cuya evaluación se expone en la figura 5.12. Puede verse que el comportamiento es similar al hallado con el modelo discreto, aunque en este caso la energía muestra menos dependencia con la distancia entre las dislocaciones h .

La diferencia entre la evolución de la energía con el modelo desarrollado en este trabajo y la obtenida tras la relajación de las posiciones con LAMMPS se puede apreciar más directamente en la figura 5.13, para la que se ha escogido una distancia entre las dislocaciones intermedia en los casos estudiados, $h \approx 14.91 \text{ \AA}$. Puede verse que el comportamiento por ambos métodos es muy parecido y la diferencia de energía se mantiene aproximadamente constante en $25 eV$, siendo mayor para menores longitudes de los dipolos, fenómeno que se acentúa para menores distancias entre dipolos h y se diluye en las mayores.

De las figuras 5.11 y 5.12 puede deducirse que para los dos métodos de cálculo usados en este apartado, la energía no varía cuando la longitud de las dislocaciones llega a los 35 \AA , por lo que es posible obtener

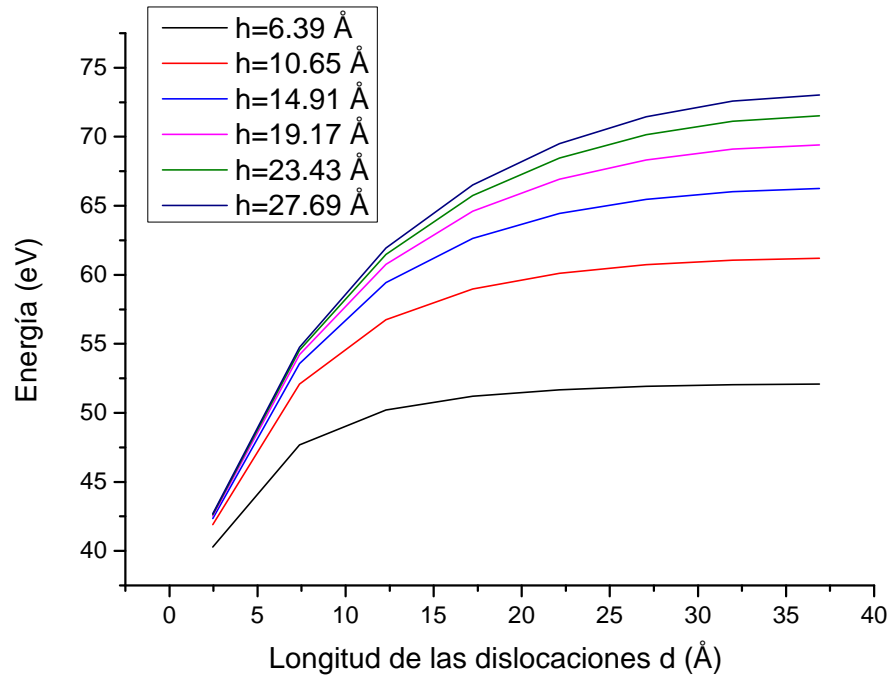


Figura 5.11 Variación de la energía de un cuadrupolo de dislocación con respecto a la longitud de las dislocaciones que lo forman, para distintas distancias h entre dislocaciones, obtenida con el modelo discreto desarrollado en el presente trabajo.

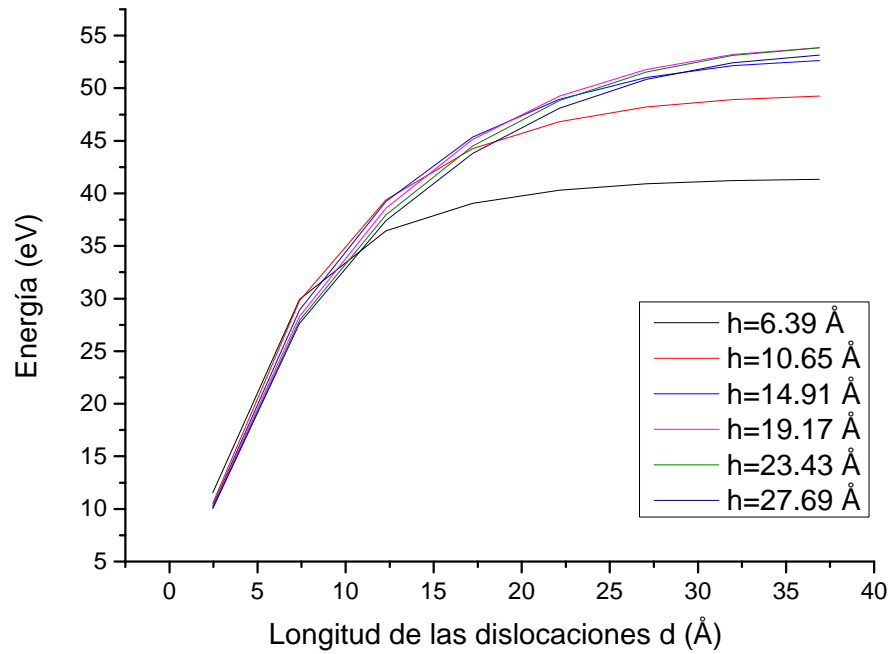


Figura 5.12 Variación de la energía de un cuadrupolo de dislocación con respecto a la longitud de las dislocaciones que lo forman, para distintas distancias h entre dislocaciones, obtenida tras relajar mediante dinámica molecular las posiciones obtenidas con el modelo discreto.

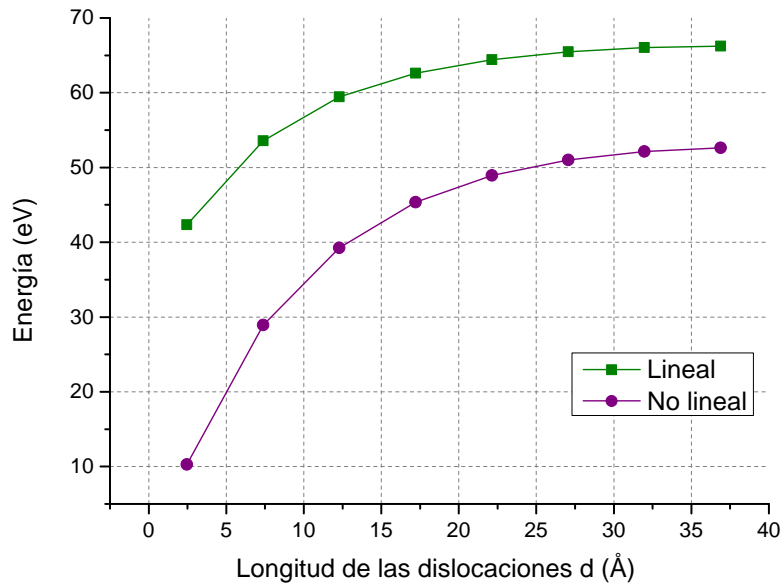


Figura 5.13 Comparación de las energías obtenidas con el modelo discreto y tras la relajación con LAMMPS, frente a la longitud de las dislocaciones, para una distancia entre dislocaciones $h \approx 14.91 \text{ Å}$.

cómo varía la energía de los 7-5 enfrentados en un cuádrupolo sin más que variar la distancia entre las dislocaciones, dejando fija y en aproximadamente 37 Å la longitud de las dislocaciones. El resultado se muestra en la figura 5.14, donde es posible comprobar que el comportamiento de la energía obtenida por ambos métodos es parecido al que aparece al aumentar la longitud de las dislocaciones, aunque en este caso la diferencia aumenta al aumentar la separación, llegando a disminuir la energía en el cálculo no lineal cuando los heptágonos-pentágonos se encuentran muy separados.

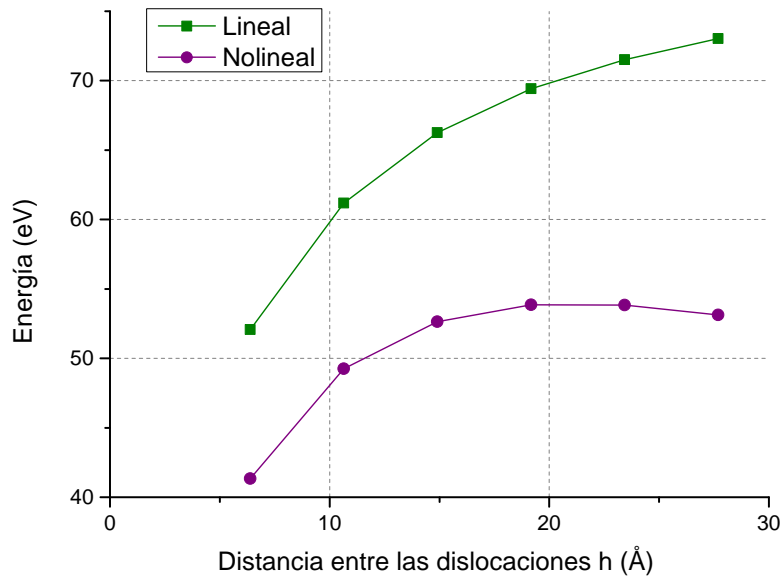


Figura 5.14 Comparación de las energías obtenidas con el modelo discreto y tras la relajación con LAMMPS, frente a la distancia entre dislocaciones, para una longitud de las dislocaciones $d \approx 37 \text{ Å}$.

6 Conclusiones y trabajos futuros

En este trabajo se ha presentado un modelo de fuerzas interatómicas a partir del potencial LCBOPII (*Long-range Carbon Bond-Order Potential II*), desarrollado por Jan H. Los *et al.* [1], que incluye interacciones atómicas hasta vecinos de orden cuarto. Este modelo se ha realizado mediante la aplicación de la teoría de elasticidad discreta en cristales de Ariza y Ortiz [2]. Se han obtenido, y comparado con los resultados publicados por otros autores, tanto los valores de las constantes de fuerza como las curvas de dispersión de fonones, que muestran un buen acuerdo con las presentadas en otros trabajos.

Como aplicación del modelo, se ha estudiado la estructura y movimiento de dislocaciones en grafeno, considerando distribuciones periódicas de dipolos y cuadrupolos de dislocación. Se ha mostrado cómo se forma en cada polo el 5-7 característico del defecto Stone-Wales y se ha expuesto cómo la energía aumenta de forma logarítmica al aumentar la separación entre dos 7-5 hasta alcanzar una asíntota en torno a una distancia de 35 Å.

Además, para validar los resultados se ha hecho uso del código LAMMPS (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator), desarrollado en Sandia National Laboratories, utilizando una versión previa del potencial linealizado en este trabajo (LCBOP) [21] que es la que incorpora dicho código. Con este software se ha minimizado (relajado) la energía de la red hasta obtener unas posiciones de equilibrio, viéndose una pequeña diferencia en la posición de los átomos con respecto a la obtenida con el modelo discreto. También se ha estudiado el movimiento de dislocaciones con LAMMPS, hallándose un comportamiento en energético muy similar al que se obtiene con el modelo discreto, aunque con un salto en la energía.

En cuanto al trabajo futuro, actualmente se está trabajando en un modelo del grafeno a partir del potencial LCBOPII que es no lineal, incluye el efecto de la temperatura y permite estudiar todo tipo de problemas en grafeno, tanto por separado como combinados: bordes de grano con configuraciones aleatorias de múltiples granos, estabilidad térmica de láminas de grafeno con defectos, aplicación de fuerzas externas para la obtención de las propiedades mecánicas, etcétera

Apéndice A

Derivadas del potencial LCBOPII

A.1 Potencial completo

$$E_b = \frac{1}{2} \sum_{i,j}^{N_{at}} \left(S_{sr,ij}^{down} V_{ij}^{sr} + S_{sr,ij}^{up} V_{ij}^{lr} + \frac{1}{Z_i^{mr}} S_{mr,ij}^{up} V_{ij}^{mr} \right) \quad (A.1)$$

A.2 Potencial de corto alcance

$$V_{ij}^{sr} = V_{R,ij}^{sr} - B_{ij} V_{A,ij}^{sr} \quad (A.2)$$

Primeras derivadas de V_{ij}^{sr}

$$\frac{\partial V_{ij}^{sr}}{\partial \mathbf{r}_i} = \left(\frac{\partial V_{R,ij}^{sr}}{\partial r_i} - B_{ij} \frac{\partial V_{A,ij}^{sr}}{\partial r_i} \right) \frac{\mathbf{r}_i}{r_i} - V_{A,ij}^{sr} \frac{\partial B_{ij}}{\partial \mathbf{r}_i} \quad (A.3)$$

$$\frac{\partial V_{ij}^{sr}}{\partial \mathbf{r}_{k_m}} = -V_{A,ij}^{sr} \frac{\partial B_{ij}}{\partial \mathbf{r}_{k_m}} \quad (A.4)$$

$$\frac{\partial V_{ij}^{sr}}{\partial \mathbf{r}_{l_n}} = -V_{A,ij}^{sr} \frac{\partial B_{ij}}{\partial \mathbf{r}_{l_n}} \quad (A.5)$$

Segundas derivadas de V_{ij}^{sr}

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 V_{ij}^{sr}}{\partial \mathbf{r}_i^2} &= \left(\frac{\partial^2 V_{R,ij}^{sr}}{\partial r_i^2} - B_{ij} \frac{\partial^2 V_{A,ij}^{sr}}{\partial r_i^2} \right) \frac{\mathbf{r}_i}{r_i} \otimes \frac{\mathbf{r}_i}{r_i} \\ &+ \frac{1}{r_i} \left(\frac{\partial V_{R,ij}^{sr}}{\partial r_i} - B_{ij} \frac{\partial V_{A,ij}^{sr}}{\partial r_i} \right) \left(\mathbf{I}_{ii} - \frac{\mathbf{r}_i}{r_i} \otimes \frac{\mathbf{r}_i}{r_i} \right) \\ &- \frac{\partial V_{A,ij}^{sr}}{\partial r_i} \frac{\mathbf{r}_i}{r_i} \otimes \frac{\partial B_{ij}}{\partial \mathbf{r}_i} - \frac{\partial V_{A,ij}^{sr}}{\partial r_i} \frac{\partial B_{ij}}{\partial \mathbf{r}_i} \otimes \frac{\mathbf{r}_i}{r_i} - V_{A,ij}^{sr} \frac{\partial^2 B_{ij}}{\partial \mathbf{r}_i^2} \end{aligned} \quad (A.6)$$

$$\frac{\partial^2 V_{ij}^{sr}}{\partial \mathbf{r}_i \partial \mathbf{r}_{k_m}} = -\frac{\partial V_{A,ij}^{sr}}{\partial r_i} \frac{\partial B_{ij}}{\partial \mathbf{r}_{k_m}} \otimes \frac{\mathbf{r}_i}{r_i} - V_{A,ij}^{sr} \frac{\partial^2 B_{ij}}{\partial \mathbf{r}_i \partial \mathbf{r}_{k_m}} \quad (A.7)$$

$$\frac{\partial^2 V_{ij}^{sr}}{\partial \mathbf{r}_i \partial \mathbf{r}_{l_n}} = -\frac{\partial V_{A,ij}^{sr}}{\partial r_i} \frac{\partial B_{ij}}{\partial \mathbf{r}_{l_n}} \otimes \frac{\mathbf{r}_i}{r_i} - V_{A,ij}^{sr} \frac{\partial^2 B_{ij}}{\partial \mathbf{r}_i \partial \mathbf{r}_{l_n}} \quad (A.8)$$

$$\frac{\partial^2 V_{ij}^{sr}}{\partial \mathbf{r}_{k_m} \partial \mathbf{r}_i} = -\frac{\partial V_{A,ij}^{sr}}{\partial r_i} \frac{\mathbf{r}_i}{r_i} \otimes \frac{\partial B_{ij}}{\partial \mathbf{r}_{k_m}} - V_{A,ij}^{sr} \frac{\partial^2 B_{ij}}{\partial \mathbf{r}_{k_m} \partial \mathbf{r}_i} \quad (\text{A.9})$$

$$\frac{\partial^2 V_{ij}^{sr}}{\partial \mathbf{r}_{k_m} \partial \mathbf{r}_{k_p}} = -V_{A,ij}^{sr} \frac{\partial^2 B_{ij}}{\partial \mathbf{r}_{k_m} \partial \mathbf{r}_{k_p}} \quad (\text{A.10})$$

$$\frac{\partial^2 V_{ij}^{sr}}{\partial \mathbf{r}_{k_m} \partial \mathbf{r}_{l_n}} = -V_{A,ij}^{sr} \frac{\partial^2 B_{ij}}{\partial \mathbf{r}_{k_m} \partial \mathbf{r}_{l_n}} \quad (\text{A.11})$$

$$\frac{\partial^2 V_{ij}^{sr}}{\partial \mathbf{r}_{l_n} \partial \mathbf{r}_{l_q}} = -V_{A,ij}^{sr} \frac{\partial^2 B_{ij}}{\partial \mathbf{r}_{l_n} \partial \mathbf{r}_{l_q}} \quad (\text{A.12})$$

A.2.1 Término repulsivo entre pares $V_{R,ij}^{sr}$

$$V_{R,ij}^{sr} = A^{sr} e^{-\alpha r_i} \quad (\text{A.13})$$

$$\frac{\partial V_{R,ij}^{sr}}{\partial r_i} = -\alpha A^{sr} e^{-\alpha r_i} \quad (\text{A.14})$$

$$\frac{\partial^2 V_{R,ij}^{sr}}{\partial r_i^2} = \alpha^2 A^{sr} e^{-\alpha r_i} \quad (\text{A.15})$$

A.2.2 Término atractivo entre pares $V_{A,ij}^{sr}$

$$V_{A,ij}^{sr} = B_1^{sr} e^{-\beta_1 r_i} + B_2^{sr} e^{-\beta_2 r_i} \quad (\text{A.16})$$

$$\frac{\partial V_{A,ij}^{sr}}{\partial r_i} = -\beta_1 B_1^{sr} e^{-\beta_1 r_i} - \beta_2 B_2^{sr} e^{-\beta_2 r_i} \quad (\text{A.17})$$

$$\frac{\partial^2 V_{A,ij}^{sr}}{\partial r_i^2} = \beta_1^2 B_1^{sr} e^{-\beta_1 r_i} + \beta_2^2 B_2^{sr} e^{-\beta_2 r_i} \quad (\text{A.18})$$

A.2.3 Término de orden de enlace B_{ij}

$$B_{ij} = \frac{1}{2} (b_{ij} + b_{ji}) + F_{ij}^{conj} + T_{ij} \quad (\text{A.19})$$

Primeras derivadas de B_{ij}

$$\frac{\partial B_{ij}}{\partial \mathbf{r}_i} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial b_{ij}}{\partial \mathbf{r}_i} + \frac{\partial b_{ji}}{\partial \mathbf{r}_i} \right) + \frac{\partial T_{ij}}{\partial \mathbf{r}_i} \quad (\text{A.20})$$

$$\frac{\partial B_{ij}}{\partial \mathbf{r}_{k_m}} = \frac{1}{2} \frac{\partial b_{ij}}{\partial \mathbf{r}_{k_m}} + \frac{\partial F_{ij}^{conj}}{\partial \mathbf{r}_{k_m}} + \frac{\partial T_{ij}}{\partial \mathbf{r}_{k_m}} \quad (\text{A.21})$$

$$\frac{\partial B_{ij}}{\partial \mathbf{r}_{l_n}} = \frac{1}{2} \frac{\partial b_{ji}}{\partial \mathbf{r}_{l_n}} + \frac{\partial F_{ij}^{conj}}{\partial \mathbf{r}_{l_n}} + \frac{\partial T_{ij}}{\partial \mathbf{r}_{l_n}} \quad (\text{A.22})$$

Segundas derivadas de B_{ij}

$$\frac{\partial^2 B_{ij}}{\partial \mathbf{r}_i^2} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 b_{ij}}{\partial \mathbf{r}_i^2} + \frac{\partial^2 b_{ji}}{\partial \mathbf{r}_i^2} \right) + \frac{\partial^2 T_{ij}}{\partial \mathbf{r}_i^2} \quad (\text{A.23})$$

$$\frac{\partial^2 B_{ij}}{\partial \mathbf{r}_i \partial \mathbf{r}_{k_m}} = \frac{1}{2} \frac{\partial^2 b_{ij}}{\partial \mathbf{r}_i \partial \mathbf{r}_{k_m}} + \frac{\partial^2 T_{ij}}{\partial \mathbf{r}_i \partial \mathbf{r}_{k_m}} \quad (\text{A.24})$$

$$\frac{\partial^2 B_{ij}}{\partial \mathbf{r}_i \partial \mathbf{r}_{l_n}} = \frac{1}{2} \frac{\partial^2 b_{ji}}{\partial \mathbf{r}_i \partial \mathbf{r}_{l_n}} + \frac{\partial^2 T_{ij}}{\partial \mathbf{r}_i \partial \mathbf{r}_{l_n}} \quad (\text{A.25})$$

$$\frac{\partial^2 B_{ij}}{\partial \mathbf{r}_{k_m} \partial \mathbf{r}_{k_p}} = \frac{1}{2} \frac{\partial^2 b_{ij}}{\partial \mathbf{r}_{k_m} \partial \mathbf{r}_{k_p}} + \frac{\partial^2 F_{ij}^{conj}}{\partial \mathbf{r}_{k_m} \partial \mathbf{r}_{k_p}} + \frac{\partial^2 T_{ij}}{\partial \mathbf{r}_{k_m} \partial \mathbf{r}_{k_p}} \quad (\text{A.26})$$

$$\frac{\partial^2 B_{ij}}{\partial \mathbf{r}_{k_m} \partial \mathbf{r}_{l_n}} = \frac{\partial^2 F_{ij}^{conj}}{\partial \mathbf{r}_{k_m} \partial \mathbf{r}_{l_n}} + \frac{\partial^2 T_{ij}}{\partial \mathbf{r}_{k_m} \partial \mathbf{r}_{l_n}} \quad (\text{A.27})$$

$$\frac{\partial^2 B_{ij}}{\partial \mathbf{r}_{l_n} \partial \mathbf{r}_{l_q}} = \frac{1}{2} \frac{\partial^2 b_{ji}}{\partial \mathbf{r}_{l_n} \partial \mathbf{r}_{l_q}} + \frac{\partial^2 F_{ij}^{conj}}{\partial \mathbf{r}_{l_n} \partial \mathbf{r}_{l_q}} + \frac{\partial^2 T_{ij}}{\partial \mathbf{r}_{l_n} \partial \mathbf{r}_{l_q}} \quad (\text{A.28})$$

Término del ángulo de enlace b_{ij}

$$b_{ij} = \left(1 + \sum_{k \neq i, j} S_N^{down}(r_{ik}) H(\delta r_{ijk}) G(\cos \theta_{ijk}, N_{ijk}) \right) \quad (\text{A.29})$$

Primeras derivadas de b_{ij}

$$\frac{\partial b_{ij}}{\partial \mathbf{r}_i} = -\frac{1}{2} (b_{ij})^3 \sum_{\alpha=1,2} S_{N,ik\alpha}^{down} \left(\frac{\partial H_{ijk\alpha}}{\partial \delta r_{ijk\alpha}} \frac{\partial \delta r_{ijk\alpha}}{\partial \mathbf{r}_i} G_{ijk\alpha} + H_{ijk\alpha} \frac{\partial G_{ijk\alpha}}{\partial \cos \theta_{ijk\alpha}} \frac{\partial \cos \theta_{ijk\alpha}}{\partial \mathbf{r}_i} \right) \quad (\text{A.30})$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial b_{ij}}{\partial \mathbf{r}_{k_m}} = & -\frac{1}{2} (b_{ij})^3 \left(\frac{\partial S_{N,ikm}^{down}}{\partial r_{k_m}} \frac{\mathbf{r}_{k_m}}{r_{k_m}} H_{ijk_m} G_{ijk_m} \right. \\ & \left. + S_{N,ikm}^{down} \frac{\partial H_{ijk_m}}{\partial \delta r_{ijk_m}} \frac{\partial \delta r_{ijk_m}}{\partial \mathbf{r}_{k_m}} G_{ijk_m} + S_{N,ikm}^{down} H_{ijk_m} \frac{\partial G_{ijk_m}}{\partial \cos \theta_{ijk_m}} \frac{\partial \cos \theta_{ijk_m}}{\partial \mathbf{r}_{k_m}} \right) \end{aligned} \quad (\text{A.31})$$

Segundas derivadas de b_{ij}

$$\begin{aligned}
\frac{\partial^2 b_{ij}}{\partial \mathbf{r}_i^2} = & \frac{3}{4} (b_{ij})^5 \sum_{\alpha=1,2} S_{N,ik\alpha}^{down} \left(\frac{\partial H_{ijk\alpha}}{\partial \delta r_{ijk\alpha}} \frac{\partial \delta r_{ijk\alpha}}{\partial \mathbf{r}_i} G_{ijk\alpha} + H_{ijk\alpha} \frac{\partial G_{ijk\alpha}}{\partial \cos \theta_{ijk\alpha}} \frac{\partial \cos \theta_{ijk\alpha}}{\partial \mathbf{r}_i} \right) \\
& \otimes \sum_{\alpha=1,2} S_{N,ik\alpha}^{down} \left(\frac{\partial H_{ijk\alpha}}{\partial \delta r_{ijk\alpha}} \frac{\partial \delta r_{ijk\alpha}}{\partial \mathbf{r}_i} G_{ijk\alpha} + H_{ijk\alpha} \frac{\partial G_{ijk\alpha}}{\partial \cos \theta_{ijk\alpha}} \frac{\partial \cos \theta_{ijk\alpha}}{\partial \mathbf{r}_i} \right) \\
& - \frac{1}{2} (b_{ij})^3 \sum_{\alpha=1,2} S_{N,ik\alpha}^{down} \left(\frac{\partial^2 H_{ijk\alpha}}{\partial \delta r_{ijk\alpha}^2} G_{ijk\alpha} \frac{\partial \delta r_{ijk\alpha}}{\partial \mathbf{r}_i} \otimes \frac{\partial \delta r_{ijk\alpha}}{\partial \mathbf{r}_i} \right. \\
& + \frac{\partial H_{ijk\alpha}}{\partial \delta r_{ijk\alpha}} G_{ijk\alpha} \frac{\partial^2 \delta r_{ijk\alpha}}{\partial \mathbf{r}_i^2} + \frac{\partial H_{ijk\alpha}}{\partial \delta r_{ijk\alpha}} \frac{\partial G_{ijk\alpha}}{\partial \cos \theta_{ijk\alpha}} \frac{\partial \cos \theta_{ijk\alpha}}{\partial \mathbf{r}_i} \otimes \frac{\partial \delta r_{ijk\alpha}}{\partial \mathbf{r}_i} \\
& + \frac{\partial H_{ijk\alpha}}{\partial \delta r_{ijk\alpha}} \frac{\partial G_{ijk\alpha}}{\partial \cos \theta_{ijk\alpha}} \frac{\partial \delta r_{ijk\alpha}}{\partial \mathbf{r}_i} \otimes \frac{\partial \cos \theta_{ijk\alpha}}{\partial \mathbf{r}_i} \\
& \left. + H_{ijk\alpha} \frac{\partial^2 G_{ijk\alpha}}{\partial \cos \theta_{ijk\alpha}^2} \frac{\partial \cos \theta_{ijk\alpha}}{\partial \mathbf{r}_i} \otimes \frac{\partial \cos \theta_{ijk\alpha}}{\partial \mathbf{r}_i} + H_{ijk\alpha} \frac{\partial G_{ijk\alpha}}{\partial \cos \theta_{ijk\alpha}} \frac{\partial^2 \cos \theta_{ijk\alpha}}{\partial \mathbf{r}_i^2} \right) \quad (A.32)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\frac{\partial^2 b_{ij}}{\partial \mathbf{r}_i \partial \mathbf{r}_{k_m}} = & \frac{3}{4} (b_{ij})^5 \left(\frac{\partial S_{N,ik_m}^{down}}{\partial r_{k_m}} \frac{\mathbf{r}_{k_m}}{r_{k_m}} H_{ijk_m} G_{ijk_m} + S_{N,ik_m}^{down} \frac{\partial H_{ijk_m}}{\partial \delta r_{ijk_m}} \frac{\partial \delta r_{ijk_m}}{\partial \mathbf{r}_{k_m}} G_{ijk_m} \right. \\
& + S_{N,ik_m}^{down} H_{ijk_m} \frac{\partial G_{ijk_m}}{\partial \cos \theta_{ijk_m}} \frac{\partial \cos \theta_{ijk_m}}{\partial \mathbf{r}_{k_m}} \left. \right) \otimes \sum_{\alpha=1,2} S_{N,ik\alpha}^{down} \left(\frac{\partial H_{ijk\alpha}}{\partial \delta r_{ijk\alpha}} \frac{\partial \delta r_{ijk\alpha}}{\partial \mathbf{r}_i} G_{ijk\alpha} \right. \\
& + H_{ijk\alpha} \frac{\partial G_{ijk\alpha}}{\partial \cos \theta_{ijk\alpha}} \frac{\partial \cos \theta_{ijk\alpha}}{\partial \mathbf{r}_i} \left. \right) - \frac{1}{2} (b_{ij})^3 \left(\frac{\partial S_{N,ik_m}^{down}}{\partial r_{k_m}} \frac{\partial H_{ijk_m}}{\partial \delta r_{ijk_m}} G_{ijk_m} \frac{\mathbf{r}_{k_m}}{r_{k_m}} \otimes \frac{\partial \delta r_{ijk_m}}{\partial \mathbf{r}_i} \right. \\
& + S_{N,ik_m}^{down} \frac{\partial^2 H_{ijk_m}}{\partial \delta r_{ijk_m}^2} G_{ijk_m} \frac{\partial \delta r_{ijk_m}}{\partial \mathbf{r}_{k_m}} \otimes \frac{\partial \delta r_{ijk_m}}{\partial \mathbf{r}_i} \\
& + S_{N,ik_m}^{down} \frac{\partial H_{ijk_m}}{\partial \delta r_{ijk_m}} \frac{\partial G_{ijk_m}}{\partial \cos \theta_{ijk_m}} \frac{\partial \cos \theta_{ijk_m}}{\partial \mathbf{r}_{k_m}} \otimes \frac{\partial \delta r_{ijk_m}}{\partial \mathbf{r}_i} \\
& + \frac{\partial S_{N,ik_m}^{down}}{\partial r_{k_m}} H_{ijk_m} \frac{\partial G_{ijk_m}}{\partial \cos \theta_{ijk_m}} \frac{\mathbf{r}_{k_m}}{r_{k_m}} \otimes \frac{\partial \cos \theta_{ijk_m}}{\partial \mathbf{r}_i} \\
& + S_{N,ik_m}^{down} \frac{\partial H_{ijk_m}}{\partial \delta r_{ijk_m}} \frac{\partial G_{ijk_m}}{\partial \cos \theta_{ijk_m}} \frac{\partial \delta r_{ijk_m}}{\partial \mathbf{r}_{k_m}} \otimes \frac{\partial \cos \theta_{ijk_m}}{\partial \mathbf{r}_i} \\
& + S_{N,ik_m}^{down} H_{ijk_m} \frac{\partial^2 G_{ijk_m}}{\partial \cos \theta_{ijk_m}^2} \frac{\partial \cos \theta_{ijk_m}}{\partial \mathbf{r}_{k_m}} \otimes \frac{\partial \cos \theta_{ijk_m}}{\partial \mathbf{r}_i} \\
& \left. + S_{N,ik_m}^{down} H_{ijk_m} \frac{\partial G_{ijk_m}}{\partial \cos \theta_{ijk_m}} \frac{\partial^2 \cos \theta_{ijk_m}}{\partial \mathbf{r}_i \partial \mathbf{r}_{k_m}} \right) \quad (A.33)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\frac{\partial^2 b_{ij}}{\partial \mathbf{r}_{k_m}^2} = & \frac{3}{4} (b_{ij})^5 \left(\frac{\partial S_{N,ik_m}^{down}}{\partial r_{k_m}} \frac{\mathbf{r}_{k_m}}{r_{k_m}} H_{ijk_m} G_{ijk_m} + S_{N,ik_m}^{down} \frac{\partial H_{ijk_m}}{\partial \delta r_{ijk_m}} \frac{\partial \delta r_{ijk_m}}{\partial \mathbf{r}_{k_m}} G_{ijk_m} \right. \\
& + S_{N,ik_m}^{down} H_{ijk_m} \frac{\partial G_{ijk_m}}{\partial \cos \theta_{ijk_m}} \frac{\partial \cos \theta_{ijk_m}}{\partial \mathbf{r}_{k_m}} \left. \right) \otimes \left(\frac{\partial S_{N,ik_m}^{down}}{\partial r_{k_m}} \frac{\mathbf{r}_{k_m}}{r_{k_m}} H_{ijk_m} G_{ijk_m} \right. \\
& + S_{N,ik_m}^{down} \frac{\partial H_{ijk_m}}{\partial \delta r_{ijk_m}} \frac{\partial \delta r_{ijk_m}}{\partial \mathbf{r}_{k_m}} G_{ijk_m} + S_{N,ik_m}^{down} H_{ijk_m} \frac{\partial G_{ijk_m}}{\partial \cos \theta_{ijk_m}} \frac{\partial \cos \theta_{ijk_m}}{\partial \mathbf{r}_{k_m}} \left. \right) \\
& - \frac{1}{2} (b_{ij})^3 \left(\frac{\partial^2 S_{N,ik_m}^{down}}{\partial r_{k_m}^2} H_{ijk_m} G_{ijk_m} \frac{\mathbf{r}_{k_m}}{r_{k_m}} \otimes \frac{\mathbf{r}_{k_m}}{r_{k_m}} \right. \\
& + \frac{\partial S_{N,ik_m}^{down}}{\partial r_{k_m}} H_{ijk_m} G_{ijk_m} \frac{1}{r_{k_m}} \left(\mathbf{I}_{k_m k_m} - \frac{\mathbf{r}_{k_m}}{r_{k_m}} \otimes \frac{\mathbf{r}_{k_m}}{r_{k_m}} \right) \\
& + \frac{\partial S_{N,ik_m}^{down}}{\partial r_{k_m}} \frac{\partial H_{ijk_m}}{\partial \delta r_{ijk_m}} G_{ijk_m} \frac{\partial \delta r_{ijk_m}}{\partial \mathbf{r}_{k_m}} \otimes \frac{\mathbf{r}_{k_m}}{r_{k_m}} \\
& + \frac{\partial S_{N,ik_m}^{down}}{\partial r_{k_m}} H_{ijk_m} \frac{\partial G_{ijk_m}}{\partial \cos \theta_{ijk_m}} \frac{\partial \cos \theta_{ijk_m}}{\partial \mathbf{r}_{k_m}} \otimes \frac{\mathbf{r}_{k_m}}{r_{k_m}} \\
& + \frac{\partial S_{N,ik_m}^{down}}{\partial r_{k_m}} \frac{\partial H_{ijk_m}}{\partial \delta r_{ijk_m}} G_{ijk_m} \frac{\mathbf{r}_{k_m}}{r_{k_m}} \otimes \frac{\partial \delta r_{ijk_m}}{\partial \mathbf{r}_{k_m}} \\
& + S_{N,ik_m}^{down} \frac{\partial^2 H_{ijk_m}}{\partial \delta r_{ijk_m}^2} G_{ijk_m} \frac{\partial \delta r_{ijk_m}}{\partial \mathbf{r}_{k_m}} \otimes \frac{\partial \delta r_{ijk_m}}{\partial \mathbf{r}_{k_m}} + S_{N,ik_m}^{down} \frac{\partial H_{ijk_m}}{\partial \delta r_{ijk_m}} G_{ijk_m} \frac{\partial^2 \delta r_{ijk_m}}{\partial \mathbf{r}_{k_m}^2} \\
& + S_{N,ik_m}^{down} \frac{\partial H_{ijk_m}}{\partial \delta r_{ijk_m}} \frac{\partial G_{ijk_m}}{\partial \cos \theta_{ijk_m}} \frac{\partial \cos \theta_{ijk_m}}{\partial \mathbf{r}_{k_m}} \otimes \frac{\partial \delta r_{ijk_m}}{\partial \mathbf{r}_{k_m}} \\
& + \frac{\partial S_{N,ik_m}^{down}}{\partial r_{k_m}} H_{ijk_m} \frac{\partial G_{ijk_m}}{\partial \cos \theta_{ijk_m}} \frac{\mathbf{r}_{k_m}}{r_{k_m}} \otimes \frac{\partial \cos \theta_{ijk_m}}{\partial \mathbf{r}_{k_m}} \\
& + S_{N,ik_m}^{down} \frac{\partial H_{ijk_m}}{\partial \delta r_{ijk_m}} \frac{\partial G_{ijk_m}}{\partial \cos \theta_{ijk_m}} \frac{\partial \delta r_{ijk_m}}{\partial \mathbf{r}_{k_m}} \otimes \frac{\partial \cos \theta_{ijk_m}}{\partial \mathbf{r}_{k_m}} \\
& + S_{N,ik_m}^{down} H_{ijk_m} \frac{\partial^2 G_{ijk_m}}{\partial \cos \theta_{ijk_m}^2} \frac{\partial \cos \theta_{ijk_m}}{\partial \mathbf{r}_{k_m}} \otimes \frac{\partial \cos \theta_{ijk_m}}{\partial \mathbf{r}_{k_m}} \\
& + S_{N,ik_m}^{down} H_{ijk_m} \frac{\partial G_{ijk_m}}{\partial \cos \theta_{ijk_m}} \frac{\partial^2 \cos \theta_{ijk_m}}{\partial \mathbf{r}_{k_m}^2} \left. \right) \quad (A.34)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\frac{\partial^2 b_{ij}}{\partial \mathbf{r}_{k_m} \partial \mathbf{r}_{k_p}} = & \frac{3}{4} (b_{ij})^5 \left(\frac{\partial S_{N,ik_p}^{down}}{\partial r_{k_p}} \frac{\mathbf{r}_{k_p}}{r_{k_p}} H_{ijk_p} G_{ijk_p} + S_{N,ik_p}^{down} \frac{\partial H_{ijk_p}}{\partial \delta r_{ijk_p}} \frac{\partial \delta r_{ijk_p}}{\partial \mathbf{r}_{k_p}} G_{ijk_p} \right. \\
& + S_{N,ik_p}^{down} H_{ijk_p} \frac{\partial G_{ijk_p}}{\partial \cos \theta_{ijk_p}} \frac{\partial \cos \theta_{ijk_p}}{\partial \mathbf{r}_{k_p}} \left. \right) \otimes \left(\frac{\partial S_{N,ik_m}^{down}}{\partial r_{k_m}} \frac{\mathbf{r}_{k_m}}{r_{k_m}} H_{ijk_m} G_{ijk_m} \right. \\
& + S_{N,ik_m}^{down} \frac{\partial H_{ijk_m}}{\partial \delta r_{ijk_m}} \frac{\partial \delta r_{ijk_m}}{\partial \mathbf{r}_{k_m}} G_{ijk_m} + S_{N,ik_m}^{down} H_{ijk_m} \frac{\partial G_{ijk_m}}{\partial \cos \theta_{ijk_m}} \frac{\partial \cos \theta_{ijk_m}}{\partial \mathbf{r}_{k_m}} \left. \right) \quad (A.35)
\end{aligned}$$

A.3 Potencial de largo alcance

$$V^{lr} = \begin{cases} V_1^{lr}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_{34}) & r_0 > |-\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_{34}| \\ V_2^{lr}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_{34}) & r_0 \leq |-\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_{34}| \end{cases} \quad (A.36)$$

$$V_i^{lr}(r) = \varepsilon_i \left(e^{-2\lambda_i(|-\mathbf{r}_1+\mathbf{r}_2-\mathbf{r}_{34}|-r_0)} - 2e^{-\lambda_i(|-\mathbf{r}_1+\mathbf{r}_2-\mathbf{r}_{34}|-r_0)} \right) + v_i \quad (\text{A.37})$$

Primera derivada de V^{lr}

$$\frac{\partial V_i^{lr}}{\partial \mathbf{r}_s} = \frac{\partial V_i^{lr}}{\partial |-\mathbf{r}_1+\mathbf{r}_2-\mathbf{r}_{34}|} \frac{\partial |-\mathbf{r}_1+\mathbf{r}_2-\mathbf{r}_{34}|}{\partial \mathbf{r}_s} \quad s = 1, 2, 3, 4 \quad (\text{A.38})$$

$$\frac{\partial V_i^{lr}}{\partial |-\mathbf{r}_1+\mathbf{r}_2-\mathbf{r}_{34}|} = \varepsilon_i \left(-2\lambda_i e^{-2\lambda_i(|-\mathbf{r}_1+\mathbf{r}_2-\mathbf{r}_{34}|-r_0)} + 2\lambda_i e^{-\lambda_i(|-\mathbf{r}_1+\mathbf{r}_2-\mathbf{r}_{34}|-r_0)} \right) \quad (\text{A.39})$$

$$\frac{\partial |-\mathbf{r}_1+\mathbf{r}_2-\mathbf{r}_{34}|}{\partial \mathbf{r}_s} = \begin{cases} -\frac{-\mathbf{r}_1+\mathbf{r}_2-\mathbf{r}_{34}}{|-\mathbf{r}_1+\mathbf{r}_2-\mathbf{r}_{34}|} & j \rightarrow 1^{er}, 2^\circ \text{ ó } 4^\circ \text{ vecino } \wedge s = 1, 4 \\ \frac{-\mathbf{r}_1+\mathbf{r}_2-\mathbf{r}_{34}}{|-\mathbf{r}_1+\mathbf{r}_2-\mathbf{r}_{34}|} & j \rightarrow 1^{er}, 2^\circ \text{ ó } 4^\circ \text{ vecino } \wedge s = 2 \\ -\frac{1}{2} \frac{-\mathbf{r}_1+\mathbf{r}_2-\mathbf{r}_{34}}{|-\mathbf{r}_1+\mathbf{r}_2-\mathbf{r}_{34}|} & j \rightarrow 3^{er} \text{ vecino } \wedge s = 1, 3 \\ \frac{1}{2} \frac{-\mathbf{r}_1+\mathbf{r}_2-\mathbf{r}_{34}}{|-\mathbf{r}_1+\mathbf{r}_2-\mathbf{r}_{34}|} & j \rightarrow 3^{er} \text{ vecino } \wedge s = 2 \end{cases} \quad (\text{A.40})$$

Segunda derivada de V^{lr}

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 V_i^{lr}}{\partial \mathbf{r}_s \partial \mathbf{r}_t} &= \frac{\partial^2 V_i^{lr}}{\partial |-\mathbf{r}_1+\mathbf{r}_2-\mathbf{r}_{34}|^2} \frac{\partial |-\mathbf{r}_1+\mathbf{r}_2-\mathbf{r}_{34}|}{\partial \mathbf{r}_t} \otimes \frac{\partial |-\mathbf{r}_1+\mathbf{r}_2-\mathbf{r}_{34}|}{\partial \mathbf{r}_s} \\ &+ \frac{\partial V_i^{lr}}{\partial |-\mathbf{r}_1+\mathbf{r}_2-\mathbf{r}_{34}|} \frac{\partial^2 |-\mathbf{r}_1+\mathbf{r}_2-\mathbf{r}_{34}|}{\partial \mathbf{r}_s \partial \mathbf{r}_t} \end{aligned} \quad (\text{A.41})$$

$$\frac{\partial^2 V_i^{lr}}{\partial |-\mathbf{r}_1+\mathbf{r}_2-\mathbf{r}_{34}|^2} = \varepsilon_i \left(4\lambda_i^2 e^{-2\lambda_i(|-\mathbf{r}_1+\mathbf{r}_2-\mathbf{r}_{34}|-r_0)} - 2\lambda_i^2 e^{-\lambda_i(|-\mathbf{r}_1+\mathbf{r}_2-\mathbf{r}_{34}|-r_0)} \right) \quad (\text{A.42})$$

$$\frac{\partial^2 |-\mathbf{r}_1+\mathbf{r}_2-\mathbf{r}_{34}|}{\partial \mathbf{r}_s \partial \mathbf{r}_t} = \begin{cases} \frac{1}{|-\mathbf{r}_1+\mathbf{r}_2-\mathbf{r}_{34}|} \left(\mathbf{I}_{ii} - \frac{-\mathbf{r}_1+\mathbf{r}_2-\mathbf{r}_{34}}{|-\mathbf{r}_1+\mathbf{r}_2-\mathbf{r}_{34}|} \otimes \frac{-\mathbf{r}_1+\mathbf{r}_2-\mathbf{r}_{34}}{|-\mathbf{r}_1+\mathbf{r}_2-\mathbf{r}_{34}|} \right) & j \rightarrow 1^{er}, 2^\circ \text{ ó } 4^\circ \text{ vecino } \wedge (s,t) = (1,1), (1,4), (4,1), (2,2), (4,4) \\ -\frac{1}{|-\mathbf{r}_1+\mathbf{r}_2-\mathbf{r}_{34}|} \left(\mathbf{I}_{ii} - \frac{-\mathbf{r}_1+\mathbf{r}_2-\mathbf{r}_{34}}{|-\mathbf{r}_1+\mathbf{r}_2-\mathbf{r}_{34}|} \otimes \frac{-\mathbf{r}_1+\mathbf{r}_2-\mathbf{r}_{34}}{|-\mathbf{r}_1+\mathbf{r}_2-\mathbf{r}_{34}|} \right) & j \rightarrow 1^{er}, 2^\circ \text{ ó } 4^\circ \text{ vecino } \wedge (s,t) = (1,2), (2,1), (2,4), (4,2) \\ \frac{1}{2|-\mathbf{r}_1+\mathbf{r}_2-\mathbf{r}_{34}|} \left(\mathbf{I}_{ii} - \frac{-\mathbf{r}_1+\mathbf{r}_2-\mathbf{r}_{34}}{|-\mathbf{r}_1+\mathbf{r}_2-\mathbf{r}_{34}|} \otimes \frac{-\mathbf{r}_1+\mathbf{r}_2-\mathbf{r}_{34}}{|-\mathbf{r}_1+\mathbf{r}_2-\mathbf{r}_{34}|} \right) & j \rightarrow 3^{er} \text{ vecino } \wedge (s,t) = (1,1), (1,3), (3,1), (2,2), (3,3) \\ -\frac{1}{2|-\mathbf{r}_1+\mathbf{r}_2-\mathbf{r}_{34}|} \left(\mathbf{I}_{ii} - \frac{-\mathbf{r}_1+\mathbf{r}_2-\mathbf{r}_{34}}{|-\mathbf{r}_1+\mathbf{r}_2-\mathbf{r}_{34}|} \otimes \frac{-\mathbf{r}_1+\mathbf{r}_2-\mathbf{r}_{34}}{|-\mathbf{r}_1+\mathbf{r}_2-\mathbf{r}_{34}|} \right) & j \rightarrow 3^{er} \text{ vecino } \wedge (s,t) = (1,2), (2,1), (2,3), (3,2) \end{cases} \quad (\text{A.43})$$

Índice de Figuras

1.1.	Grafeno visto con un microscopio de fuerza atómica. La región muestra una altura de 4 Å, lo que indica que se trata de una sola lámina. Imagen de Geim y Novoselov [6]	1
1.2.	Estructura de la red de grafeno	2
1.3.	Dislocación simple en grafeno, en la que se aprecia el común 5-7-7-5, conocido como defecto de Stone-Wales. Imagen tomada con un microscopio de transmisión de electrones de alta resolución (HRTEM), extraída de Warner <i>et al.</i> [11]	3
2.1.	Representación del complejo simplicial de la red de grafeno	6
2.2.	Celdas-0 (átomos), celdas-1 (enlaces) y celdas-3 (celda hexagonal) del grafeno	7
2.3.	Diagrama para la definición de los operadores diferenciales discretos en grafeno	8
3.1.	Función escalón S_{sr}^{down} que apaga gradualmente cualquier función a la que multiplique de 1.7 Å a 2.2 Å	12
3.2.	Términos de atracción ($V_{A,ij}$) y repulsión ($V_{R,ij}$) del potencial de corto alcance en función de la distancia entre los pares ij	13
3.3.	Esquema que representa los átomos que entran en juego en la torsión	16
4.1.	Vecinos hasta orden cuarto en grafeno	19
4.2.	Vector $d\mathbf{x}(l-l',ab)$	19
4.3.	Casos que contribuyen al término de corto alcance V^{sr}	21
4.4.	Primera zona de Brillouin sobre tres celdas hexagonales de grafeno	23
4.5.	Comparación entre los valores puntuales de dispersión de fonones experimentales obtenidos por Siebentritt <i>et al.</i> [27] (triángulos vacíos), Oshima <i>et al.</i> [28] (cuadrados vacíos) y Yanagisawa <i>et al.</i> [29] (triángulos llenos); las curvas de dispersión de fonones calculadas a partir del potencial AIREBO [25] y las calculadas en el presente trabajo	25
4.6.	Comparación de curvas de dispersión de fonones a partir del modelo de constantes de fuerza con el potencial LCBOPII hasta vecinos segundos y cuartos	26
5.1.	Imagen de un defecto Stone-Wales (izquierda) y de una vacante (derecha) vistos con un microscopio de efecto túnel [31]	27
5.2.	(a) Vectores de Burgers y normales que definen los sistemas de deslizamiento en grafeno y (b) deformación a cortante considerada en este trabajo	28
5.3.	Distribución de autodeformaciones $\beta^s(e_1)$ que define un dipolo de longitud mínima	29
5.4.	Deformada correspondiente al dipolo de menor longitud obtenida a partir del modelo de constantes de fuerza con el potencial LCBOPII, es decir, únicamente con la parte lineal del potencial, representada sobre la red sin defectos	30
5.5.	Posiciones atómicas alrededor de un dipolo, obtenidas a partir de la linealización del potencial LCBOPII (ocre) y relajadas mediante LAMMPS con el potencial LCBOP (verde marino)	30
5.6.	Posiciones atómicas alrededor de un dipolo, obtenidas a partir del modelo de constantes de fuerza con el potencial LCBOPII (ocre) y a partir del modelo de constantes de fuerza con el potencial AIREBO [25] (verde marino)	31

5.7.	Red de 1024 átomos con la que se ha realizado una evaluación de la variación de la energía del defecto cuando una dislocación simple crece. La deformada se ha obtenido con la linealización del potencial LCBOPII	31
5.8.	Variación de la energía de una dislocación con respecto a la distancia entre los polos de la misma. Se comparan la energía lineal obtenida con el modelo desarrollado en este trabajo (morado) y la energía no lineal resultante de la consideración completa del potencial que se realiza con LAMMPS	32
5.9.	Distribución de autodeformaciones $\beta^s(e_1)$ que define un cuádrupolo	33
5.10.	Red de 1920 átomos con la que se ha realizado una evaluación de la energía del defecto cuando un cuádrupolo compuesto de dislocaciones de la misma longitud crece en las direcciones d y h . La deformada se ha obtenido relajando mediante dinámica molecular con el potencial LCBOP las posiciones atómicas halladas a su vez con la teoría discreta y el potencial LCBOPII	33
5.11.	Variación de la energía de un cuádrupolo de dislocación con respecto a la longitud de las dislocaciones que lo forman, para distintas distancias h entre dislocaciones, obtenida con el modelo discreto desarrollado en el presente trabajo	34
5.12.	Variación de la energía de un cuádrupolo de dislocación con respecto a la longitud de las dislocaciones que lo forman, para distintas distancias h entre dislocaciones, obtenida tras relajar mediante dinámica molecular las posiciones obtenidas con el modelo discreto	34
5.13.	Comparación de las energías obtenidas con el modelo discreto y tras la relajación con LAMMPS, frente a la longitud de las dislocaciones, para una distancia entre dislocaciones $h \approx 14.91 \text{ \AA}$	35
5.14.	Comparación de las energías obtenidas con el modelo discreto y tras la relajación con LAMMPS, frente a la distancia entre dislocaciones, para una distancia longitud de las dislocaciones $d \approx 37 \text{ \AA}$	35

Índice de Tablas

3.1.	Parámetros de las funciones escalón empleadas. Distancias en Å	13
3.2.	Parámetros del término de corto alcance V^{sr} . Las unidades para la energía y la longitud son eV y Å, respectivamente	15
3.3.	Parámetros del potencial de largo alcance V^{lr} . Las unidades para la energía y la longitud son eV y Å, respectivamente	16
4.1.	Contribuciones de los tres casos evaluables del potencial de corto alcance V^{sr} a la matriz Ψ	20
4.2.	Parámetros de los modelos de constantes de fuerza obtenidos por Wirtz <i>et al.</i> , Tewary <i>et al.</i> , Ariza <i>et al.</i> y en este trabajo	22

Bibliografía

- [1] Jan H. Los, Luca M. Ghiringhelli, Evert Jan Meijer, and A. Fasolino. Improved long-range reactive bond-order potential for carbon. i. construction. *Phys. Rev. B*, 72:214102, Dec 2005.
- [2] M. P. Ariza and M. Ortiz. Discrete crystal elasticity and discrete dislocations in crystals. *Archive for Rational Mechanics and Analysis*, 178(2):149–226, 2005.
- [3] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, and A. K. Geim. The electronic properties of graphene. *Rev. Mod. Phys.*, 81:109–162, 2009.
- [4] I. W. Frank, D. M. Tanenbaum, A. M. Van der Zande, and P. L. McEuen. Mechanical properties of suspended graphene sheets. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 25(6):2558–2561, 2007.
- [5] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 306(5696):666–669, 2004.
- [6] A. K. Geim and K. S. Novoselov. The rise of graphene. *Nature Materials*, 6(3):183–191, 2007.
- [7] C. Lee, X. Wei, J.W. Kysar, and J. Hone. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *Science*, 321(5887):385–388, 2008.
- [8] K. S. Novoselov, Z. Jiang, Y. Zhang, S. V. Morozov, H. L. Stormer, U. Zeitler, J. C. Maan, G. S. Boebinger, P. Kim, and A. K. Geim. Room-temperature quantum hall effect in graphene. *Science*, 315(5817):1379–1379, 2007.
- [9] J. Scott Bunch, Scott S. Verbridge, Jonathan S. Alden, Arend M. van der Zande, Jeevak M. Parpia, Harold G. Craighead, and Paul L. McEuen. Impermeable atomic membranes from graphene sheets. *Nano Letters*, 8(8):2458–2462, 2008. PMID: 18630972.
- [10] J. Méndez. *Harmonic/nonharmonic model of graphene and its structural defects based on a tight binding interatomic potential*. PhD thesis, University of Seville, 2015.
- [11] Jamie H. Warner, Elena Roxana Margine, Masaki Mukai, Alexander W. Robertson, Feliciano Giustino, and Angus I. Kirkland. Dislocation-driven deformations in graphene. *Science*, 337(6091):209–212, 2012.
- [12] M.P. *Solids*, 58(5):710 – 734, 2010.
- [13] D. Schopf. *Effective Potentials for Numerical Investigations of Complex Intermetallic Phases*. PhD thesis, University of Stuttgart, 2013.
- [14] Daan Frenkel and Berend Smit. *Understanding Molecular Simulation*. Academic Press, San Diego, second edition edition, 2002.
- [15] J. R. Munkres. *Elements of Algebraic Topology*. Perseus Publishing, 1984.
- [16] J E Lennard-Jones. Cohesion. *Proceedings of the Physical Society*, 43(5):461, 1931.

- [17] J. Tersoff. Empirical interatomic potential for carbon, with applications to amorphous carbon. *Physical Review Letters*, 61:2879–2882, Dec 1988.
- [18] Donald W. Brenner. Empirical potential for hydrocarbons for use in simulating the chemical vapor deposition of diamond films. *Phys. Rev. B*, 42(15):9458–9471, 1990.
- [19] S. J. Stuart, A. B. Tutein, and J. A. Harrison. A reactive potential for hydrocarbons with intermolecular interactions. *J. Chem. Phys.*, 112(14):6472–6486, 2000.
- [20] Adri C. T. van Duin, Siddharth Dasgupta, Francois Lorant, and William A. Goddard. Reaxff: A reactive force field for hydrocarbons. *The Journal of Physical Chemistry A*, 105(41):9396–9409, 2001.
- [21] J. H. Los and A. Fasolino. Intrinsic long-range bond-order potential for carbon: Performance in monte carlo simulations of graphitization. *Phys. Rev. B*, 68:024107, Jul 2003.
- [22] Luca M. Ghiringhelli, Jan H. Los, Evert Jan Meijer, A. Fasolino, and Daan Frenkel. Modeling the phase diagram of carbon. *Phys. Rev. Lett.*, 94:145701, Apr 2005.
- [23] L. Wirtz and A. Rubio. The phonon dispersion of graphite revisited. *Solid State Communications*, 131(3-4):141–152, 2004.
- [24] V. K. Tewary and B. Yang. Parametric interatomic potential for graphene. *Phys. Rev. B*, 79:075442, Feb 2009.
- [25] M. P. Ariza, C. Ventura, and M. Ortiz. Force constants model for graphene from Airebo potential. *Revista Internacional de Métodos Numéricos para Cálculo y Diseño en Ingeniería*, 27(2):105–116, 2011.
- [26] M. J. P. Musgrave. *Crystal Acoustics; Introduction to the Study of Elastic Waves and Vibrations in Crystals*. 1970.
- [27] Susanne Siebentritt, Roland Pues, Karl-Heinz Rieder, and Alexander M. Shikin. Surface phonon dispersion in graphite and in a lanthanum graphite intercalation compound. *Phys. Rev. B*, 55:7927–7934, Mar 1997.
- [28] C. Oshima, T. Aizawa, R. Souda, Y. Ishizawa, and Y. Sumiyoshi. Surface phonon dispersion curves of graphite (0001) over the entire energy region. *Solid State Communications*, 65(12):1601 – 1604, 1988.
- [29] H. Yanagisawa, T. Tanaka, Y. Ishida, M. Matsue, E. Rokuta, S. Otani, and C. Oshima. Analysis of phonons in graphene sheets by means of hreels measurement and ab initio calculation. *Surface and Interface Analysis*, 37(2):133–136, 2005.
- [30] C.N.R. Rao, K. Gopalakrishnan, and A. Govindaraj. Synthesis, properties and applications of graphene doped with boron, nitrogen and other elements. *Nano Today*, 9(3):324 – 343, 2014.
- [31] Jannik C. Meyer, C. Kisielowski, R. Erni, Marta D. Rossell, M. F. Crommie, and A. Zettl. Direct imaging of lattice atoms and topological defects in graphene membranes. *Nano Letters*, 8(11):3582–3586, 2008. PMID: 18563938.
- [32] T. Mura. *Micromechanics of defects in solids*. Kluwer Academic Publishers, Boston, 1987.